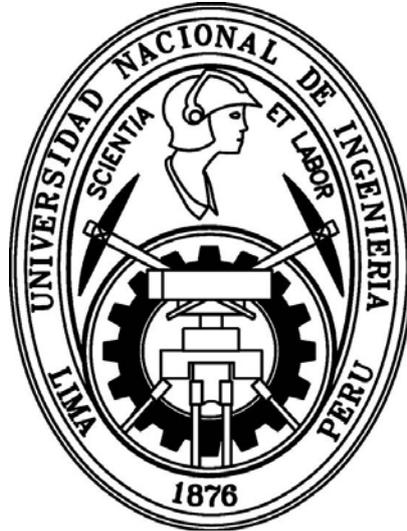


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



**“SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS
PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA FERRITA DE
COBALTO NANOPARTICULADA”**

TÉSIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADO POR

JUAN MANUEL MONTES DE OCA AVALOS

Asesor

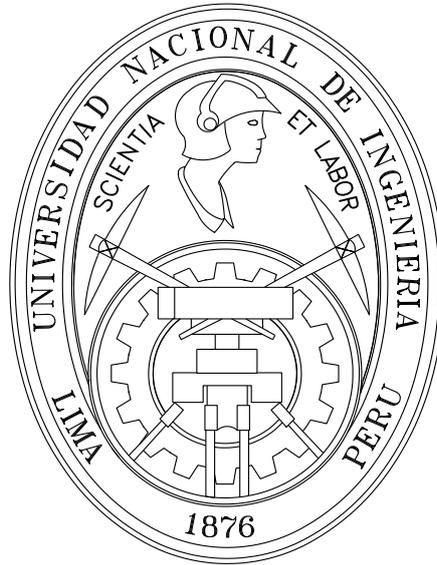
Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ
2013

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TRABAJO DE TESIS

TITULADO:

**“SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS
PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA FERRITA DE
COBALTO NANOPARTICULADA”**

PRESENTADO POR:

Lic. Juan Manuel Montes de Oca Avalos

LIMA – PERÚ

2013

Dedicatoria:

A mi familia, que ha apoyado y seguido cada paso que he dado en mi carrera

AGRADECIMIENTOS

Debo de agradecer cordialmente a todas aquellas personas que, directa o indirectamente, permitieron la culminación de éste trabajo de tesis.

A mi familia, que estuvieron pendientes de mí y facilitaron mi trabajo durante todos mis estudios.

A mi asesor, el Dr. Hugo Alarcón, por las horas de discusión que se necesitaron para culminar el presente trabajo, y por ser un modelo a seguir, no solo como investigador, sino como persona

A la Cátedra de CONYTEC, por su apoyo económico en la compra de materiales y reactivos que permitieron completar el presente trabajo.

A la empresa Hidroquímica Industrial SA, y en especial a los Ing Cesar y Enrique Salas, por el apoyo con las referencias y procedimientos para la evaluación de algunos métodos usados en el presente trabajo.

RESUMEN

El presente trabajo se centra en un método de obtener ferrita de cobalto en forma de nanopartículas esféricas a través del proceso sol gel. Además, se realizan estudios de caracterización morfológica y estructural (microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y difracción de electrones), así como un estudio de las propiedades superficiales de dicho material, tales como el punto de carga cero (PZC), el número de sitios superficiales (N_s) y la densidad de carga superficial (σ) como función del pH del medio.

La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) fue preparada por el proceso sol gel usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, utilizando el método de hidrólisis forzada de soluciones de Fe(II) y Co(II) en atmósfera inerte y posterior oxidación controlada de la especie Fe(II) por acción del ión nitrato en medio básico a 95°C . Se obtuvieron nanopartículas de tamaño medio 10.5nm con una distribución unimodal de partículas medidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) revelan que el surfactante no se ha quedado adherido a la superficie de las partículas luego de los procesos de lavado y el análisis por difracción de electrones confirma la estructura de la ferrita de cobalto en el óxido obtenido.

La caracterización superficial del sólido se llevó a cabo usando el método de Davis, James y Leckie (modelo DJL) para determinar el número de sitios superficiales, la dependencia de la densidad de carga superficial con el pH y el PZC del CoFe_2O_4 .

Se obtuvieron gráficos de densidades de carga que concuerdan con los resultados mostrados en trabajos de Regazzoni y DJL, así como también para los valores del PZC y de los sitios superficiales.

Además se evaluó la capacidad de intercambio iónico de la ferrita de cobalto en relación al ión Ca^{+2} . Se obtuvieron curvas de la capacidad de intercambio vs el número de regeneraciones a dos valores de pH: 8.3 y 10. Se observa que la ferrita puede secuestrar 25 veces más que las resinas intercambiadoras comunes, sin embargo, posee la mitad de resistencia frente a la regeneración con solución de NaCl

ABSTRACT

The main topic of the present work is to obtain spherical cobalt ferrite nanoparticles by using the sol-gel process. Moreover, morphological and structural characterization (Transmission electron microscopy, Fourier transform Infrared spectroscopy and electron diffraction) were carried out, as well as a study of the surface properties of these material, such as the Point of zero charge (PZC), the number of surface sites (N_s) and the dependence of the charge density (σ) as a function of the pH of the surrounding medium.

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) were prepared by sol gel process using cetyltrimetilammonium bromide (CTAB) as a surfactant. It was carried out by forced hydrolysis method of Fe(II) and Co(II) solutions in an inert atmosphere and then, a control oxidation process of the Fe(II) specie by means of nitrate ions in a basic medium at 95°C . TEM analysis showed that spherical nanoparticles with a mean diameter of 10.5 nm and a uniform size distribution were obtained after the synthesis process. FTIR spectra revealed that the CTAB was not adsorbed after several water washing and the electron diffraction patterns confirmed that the cobalt ferrite crystalline structure is face-centered cubic.

Surface characterization of the solid were performed using the Davis, James and Leckie (DJL) method to determine the number of surface active sites, the dependence of the surface charge density with the pH of the surrounding medium and the PZC of the oxide Surface charge density curves as a function of the pH, the PZC value and the number of surface sites are in good agreement with other authors results.

Moreover, the calcium ion exchange capacity of the cobalt ferrite was measured. Ion exchange capacity curves as a function of the number of regeneration processes

were obtained at 2 different pH values: 8.3 and 10. Cobalt ferrite can exchange calcium ion 25 times more efficiently than common ion exchange resins; however, it can be used half times than other ion exchange resins due to a lower regeneration resistance from concentrated NaCl solutions.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	2
1.1 Ferrita de cobalto: estructura y propiedades.	3
1.2 El proceso sol-gel.	7
1.3 Hidrólisis forzada	10
1.4 Soles	12
1.5 Intercambiadores iónicos	18
CAPÍTULO 2. DOBLE CAPA ELECTRICA Y PZC	21
2.1 Definición e importancia de la doble capa eléctrica.	22
2.2 Modelos para la DCE	22
2.3 Modelo de Helmholtz.	23
2.4 Modelo de Debye	24
2.5 Modelo de Gouy-Chapman	25
2.6 Modelo de Stern	28
2.7 Punto de carga cero y punto isoeléctrico	29
2.8 PZC: modelo de Davis, James y Leckie	31
2.9 PZC: parte experimental	38

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 Materiales y reactivos.	42
3.2 Obtención de la ferrita de cobalto	43
3.3 Determinación del PZC	43
3.4 Determinación de N_s	44
3.5 Evaluación de la capacidad de intercambio y regeneración	45
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
4.1 Obtención de la ferrita de cobalto	53
4.2 Caracterización de la ferrita de cobalto	54
4.3 Determinación del PZC	62
4.4 Determinación de N_s	71
4.5 Capacidad de intercambio	73
CONCLUSIONES	81
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	83
GLOSARIO	87
ANEXOS	90

INTRODUCCIÓN

LAS FERRITAS Y SU OBTENCIÓN:

Las ferritas^[1] son una familia de óxidos de la forma MFe_2O_4 , que se pueden considerar como derivados de la magnetita, cuya fórmula es $Fe^{+2}Fe^{+3}_2O_4$. El metal M típicamente es Co, Ni o Zn en estado de oxidación +2. Dichos óxidos presentan propiedades magnéticas que pueden ser aplicadas de diversas formas. Actualmente existen cientos de investigaciones en que se utilizan dichos materiales^[2-12], básicamente en forma de nanopartículas. Sus métodos de síntesis son diversos, dentro los cuales se incluyen:

- Coprecipitación^[2-3]: a partir de sales de Fe(III) y M(II) en medio básico, usando amoníaco, carbonatos o hidróxidos como agentes precipitantes. De acuerdo a la velocidad de precipitación que se desee y a la porosidad requerida, se selecciona el agente precipitante. Por ejemplo, para procesos que requieran una alta porosidad, se hace la coprecipitación con sales de carbonatos de sodio o potasio dando lugar a carbonatos básicos de Fe y M. Luego se realiza el tratamiento térmico, el que hace que se descompongan los carbonatos para dar el óxido y producir CO_2 , el cual genera imperfecciones en la superficie y aumenta notablemente la porosidad.
- Proceso sol gel^[4-9]: incluye técnicas que se basan en la conversión del sol al gel, seguidas de un tratamiento posterior para formar el óxido deseado. Dentro de ellas se encuentran, por ejemplo:
 - Autocombustión^[4-5]: se realiza a partir de los nitratos de los metales en medios fuertemente concentrados de ácido cítrico (1-3 M). Se calienta suavemente alrededor de los $40^\circ C$ para evaporar lentamente el solvente con

agitación continua, hasta que el medio adquiere una consistencia más viscosa, luego de lo cual se aumenta la temperatura hasta que se forma un gel. Este es calentado en una mufla alrededor de los 200°C con lo cual se enciende, liberando CO₂ y formando el óxido. Este proceso es muy usado para aplicaciones magnéticas

- Oxidación controlada^[6-8]: modificación del método realizado por Regazzoni^[9] para obtener micropartículas. Se coprecipitan, en atmósfera inerte sales de Fe(II) y M(II) con presencia de nitratos, para formar un hidróxido doble laminar. Este se descompone en atmósfera inerte a temperaturas cercanas a las de ebullición del agua para formar la ferrita. Al no requerir tratamientos térmicos posteriores, se pueden utilizar diferentes tipos de surfactantes durante el proceso de síntesis. Permite obtener nanopartículas muy pequeñas (diámetros medios de 10 nm o menores) y monodispersas
- Descomposición térmica^[10-12]: se preparan soluciones concentradas de las sales de los metales y se calientan hasta sequedad, luego de lo cual se calcinan en una mufla a temperaturas del orden de los 400°C, posteriormente se calcinan a temperaturas del orden de los 900°C para mejorar la cristalinidad. Es un método sencillo pero puede traer como consecuencia la aparición de más de una fase (además de la ferrita, los óxidos de los metales puros)

LA FERRITA DE COBALTO

La incorporación del cobalto o de níquel a la ferrita, hace que aumente la resistencia del material frente a la oxidación, en comparación de la magnetita (los coloides de magnetita se oxidan rápidamente en soluciones de fuerza iónica 0.01 M de NaCl). Regazzoni^[15] demostró que la incorporación del cobalto en el material es mucho más favorable que el níquel, utilizando la síntesis por el proceso sol gel, por ello es más favorable formar la ferrita de cobalto. Esto también se puede explicar debido a que el radio iónico del Fe(II) es mucho más parecido al del Co(II) que al del Ni(II) ($r_{Fe(II)} = 0.83 \text{ \AA}$, $r_{Co(II)} = 0.82 \text{ \AA}$, $r_{Ni(II)} = 0.78 \text{ \AA}$)^[16] y su incorporación no requiere una deformación significativa de la estructura del óxido

La ferrita de cobalto posee diversas aplicaciones en la literatura científica, dentro de las cuales se destacan:

- Remoción de iones en soluciones
- Incorporación en polímeros conductores para aplicaciones magnéticas
- Portadores de medicamentos (*drug delivers*)
- Ferrofluidos

Dentro de dichas aplicaciones, la remoción de iones disueltos en agua es una de las principales que se encuentran referenciadas en la literatura. Esto se debe a que, en general, los óxidos metálicos poseen cargas superficiales dependientes del pH del medio en el que se encuentran ^[17], por lo cual dicha carga superficial puede ser ajustada para adsorber cierto tipo de iones. Además, la ferrita de cobalto posee elevada resistencia a la oxidación en medio acuoso y puede ser removida del medio utilizando campos magnéticos. Esta es la

ventaja de dicho material sobre otros que se utilizan para la remoción de iones: que puede ser eliminada del medio fácilmente utilizando un imán suficientemente fuerte

JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DEL TRABAJO:

En los procesos de extracción de oro en las empresas mineras, los filtros en los cuales se captura el metal precioso tienen un rango de trabajo influenciado por la adsorción de otros compuestos de las soluciones que componen la mezcla de extracción. Las condiciones de trabajo incluyen un pH entre 10-12 modulado por el agregado de cal. Dicha cal se agrega en exceso debido a que se prevé mantener el pH elevado para no producir HCN que puede ser mortal. Dicho exceso de cal, necesario para mantener las condiciones de trabajo seguras, hacen que queden partículas de hidróxidos y carbonatos de calcio en el medio, los cuales tienden a adsorberse en los filtros que atrapan al oro. Esto genera una subida de la presión necesaria para el bombeo y disminuye el tiempo de trabajo de dichos filtros.

El uso de resinas intercambiadoras iónicas^[18] para disminuir dicha concentración trae como consecuencia la disminución de la concentración de otros cationes (principalmente univalentes) en la solución, que si bien están presentes, no influyen en el desempeño operativo de los filtros.

Por ello, debido a que las nanopartículas poseen una relación área/volumen (o área/masa) elevada, disponen de una gran área para adsorber iones presentes en el medio y, como ya se puntualizó anteriormente, la carga superficial de la ferrita de cobalto puede ser modificada en función del pH del medio en la que se encuentra dispersa de tal modo que, ajustando el pH a un valor que se encuentra en las condiciones de trabajo de las aguas de

extracción mineras, presenta capacidades de intercambio similares a las de las resinas intercambiadoras comunes, utilizando sólo $1/25$ de masa. Sin embargo, debido a los constantes procesos de regeneración, poseen $1/3$ del tiempo de uso frente a las resinas convencionales^[19]. Aún así, dicho efecto negativo se ve sobrepasado por la elevada capacidad de intercambio (por unidad de masa) que presentan.

OBJETIVOS

GENERALES:

- Sintetizar, caracterizar y estudiar el comportamiento de la superficie de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) en solución acuosa como función del pH y de la fuerza iónica del medio (I), y su evaluación como intercambiador iónico del ión Ca^{+2}

ESPECÍFICOS:

- Sintetizar nanopartículas esféricas de ferrita de cobalto por el proceso sol gel y realizar su caracterización morfológica y estructural por microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y difracción de electrones
- Determinar la relación entre la densidad de carga superficial que adquiere la ferrita de cobalto (σ) y el pH del medio para diferentes fuerzas iónicas por el método de la titulación potenciométrica.
- Determinar el punto de carga cero (PZC) de la ferrita de cobalto por el modelo de Davis, James y Leckie (DJL).
- Determinar el número de sitios superficiales de la ferrita de cobalto que se encuentran disponibles para la adsorción, utilizando el método de la adición.
- Evaluar la capacidad de intercambio iónico de las nanopartículas frente al catión Ca^{+2} , como función del número de procesos de regenerado a dos valores de pH: 8.3 y 10

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 FERRITA DE COBALTO:

La ferrita de cobalto es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II), cuya fórmula química es: CoFe_2O_4 . Es ampliamente estudiada por su elevada anisotropía magnética, moderada magnetización de saturación, buena estabilidad química y dureza mecánica. ^[16,20,21]. Debido a sus propiedades magnéticas, elevada área superficial y una buena estabilidad en un amplio rango de pH, las nanopartículas de ferrita de cobalto pueden ser utilizadas para la remoción de metales pesados en aguas residuales de la industria y de la minería, ya que debido a su propiedad magnética, pueden ser removidas fácilmente luego del proceso de tratamiento.

La ferrita de cobalto presenta una estructura tipo espinela inversa, es decir, es una red cúbica centrada en las caras de aniones oxígeno, en la cual los iones Fe(III) ocupan todos los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones Co(II) ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos, según se esquematiza en la siguiente figura:

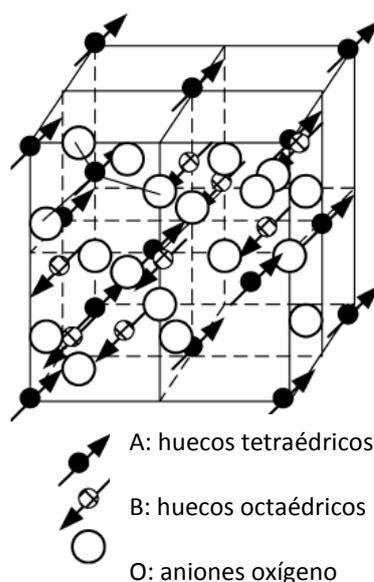


Figura 1.1: estructura cristalina de las espinelas, indicando los huecos tetraédricos y octaédricos, además de su orientación magnética ^[1]

Magnéticamente, la ferrita de cobalto muestra un comportamiento ferrimagnético. Los momentos magnéticos de los cationes en los huecos A y B están alineados antiparalelamente, pero debido a que hay el doble de huecos octaédricos que tetraédricos, estos no se cancelan totalmente. Lo que sí ocurre es que los momentos magnéticos de los cationes Fe (III) se cancelan entre sí, debido a que están distribuidos en porciones iguales en los huecos octaédricos y tetraédricos. Por lo tanto, el momento magnético resultante se debe sólo a la contribución de los iones Co (II) en los huecos octaédricos, como se esquematiza en la siguiente figura:

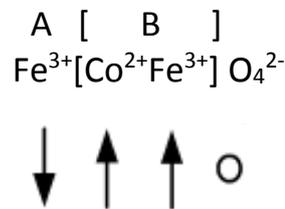


Figura 1.2: esquema de la distribución de los cationes en la ferrita de cobalto y la orientación de los dominios magnéticos, los cuales no se cancelan mutuamente. ^[1]

Los métodos que existen para la síntesis de éste material son diversos ^[2-15,22-32], dentro de los cuales se encuentran principalmente el método de coprecipitación y el proceso sol gel. La diferencia principal entre ambos métodos radica en los reactivos de partida y la forma en la cual está diseñada la síntesis.

En el método de coprecipitación, se mezclan directamente sales de Co(II) y Fe(III) y se mezclan con una solución precipitante, que de acuerdo a las aplicaciones que se le quiera dar al material, puede ser un hidróxido de algún metal alcalino (principalmente KOH o NaOH), algún carbonato o amoníaco. La elección de dicha base es crucial en las propiedades superficiales y la pureza del óxido final. Por ejemplo, el uso de carbonatos es muy común en estudios catalíticos, debido a que al momento de la

calcinación para mejorar la estructura cristalina, el carbonato produce CO_2 , el cual genera mucha porosidad en el sólido; en cambio si se desea trabajar basificando lentamente el medio, es recomendable el amoníaco, el cual, además, se elimina fácilmente si se le hace un tratamiento térmico posterior. El uso de bases fuertes, como los hidróxidos, es recomendado cuando se desea trabajar en condiciones de pH alto, evitando la formación de soluciones buffer y generando una carga superficial negativa elevada en la superficie del sólido, reduciendo la tendencia hacia la floculación.

Este método de coprecipitación se puede llevar a cabo de dos maneras: agregando la mezcla de sales metálicas sobre la base, o agregando la base sobre la mezcla de sales metálicas. Los productos finales obtenidos son, definitivamente, diferentes. Para el caso de la ferrita de cobalto, si se parte de precursores de Fe(III) y Co(II), los kps de ambos hidróxidos ($\text{Co(OH)}_2 = 1.6 \times 10^{-18}$; $\text{Fe(OH)}_3 = 3.8 \times 10^{-38}$) difieren sustancialmente, por lo cual el agregado de base sobre esta mezcla producirá la precipitación del Fe(III) primero y luego la del Co(II), produciéndose en primera instancia una mezcla de ambos hidróxidos. Para obtener la ferrita de cobalto se realiza un tratamiento térmico posterior para que se forme el óxido deseado. Experimentalmente, para el caso de la magnetita (Fe_3O_4 , que es un óxido similar a la ferrita de cobalto) se ha demostrado por medio de una titulación potenciométrica este hecho, tal como se muestra en la siguiente figura:

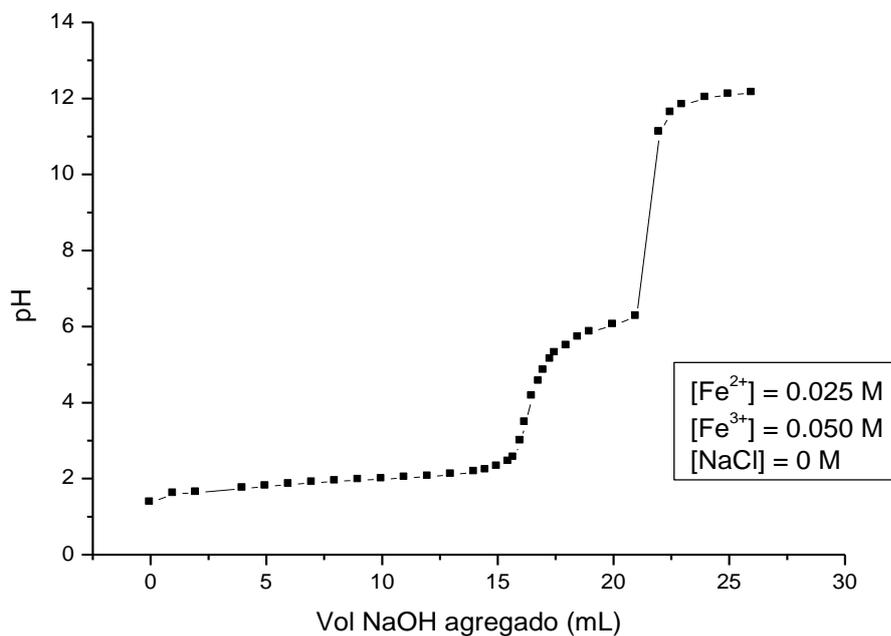


Figura 1.3: titulación potenciométrica de una mezcla de Fe(II)-Fe(III) en proporción 1:2 para la obtención de magnetita por el método de coprecipitación

Si se agrega la mezcla de sales sobre una base concentrada (lo suficiente como para que el pH de la solución final no sea tan diferente al de la solución inicial), el K_{ps} de ambos se supera ampliamente, obteniendo una precipitación cuantitativa del óxido deseado. Esto supera el problema de la mezcla, pero acarrea un nuevo inconveniente: la precipitación es tan rápida que el tamaño de partícula no puede ser controlada, obteniéndose distribuciones de tamaños no homogéneas. También para la magnetita, se ha demostrado que esto se cumple siguiendo este método, tal como se puede observar en la siguiente micrografía tomada con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), en el cual se puede apreciar una distribución no homogénea de tamaños de partícula

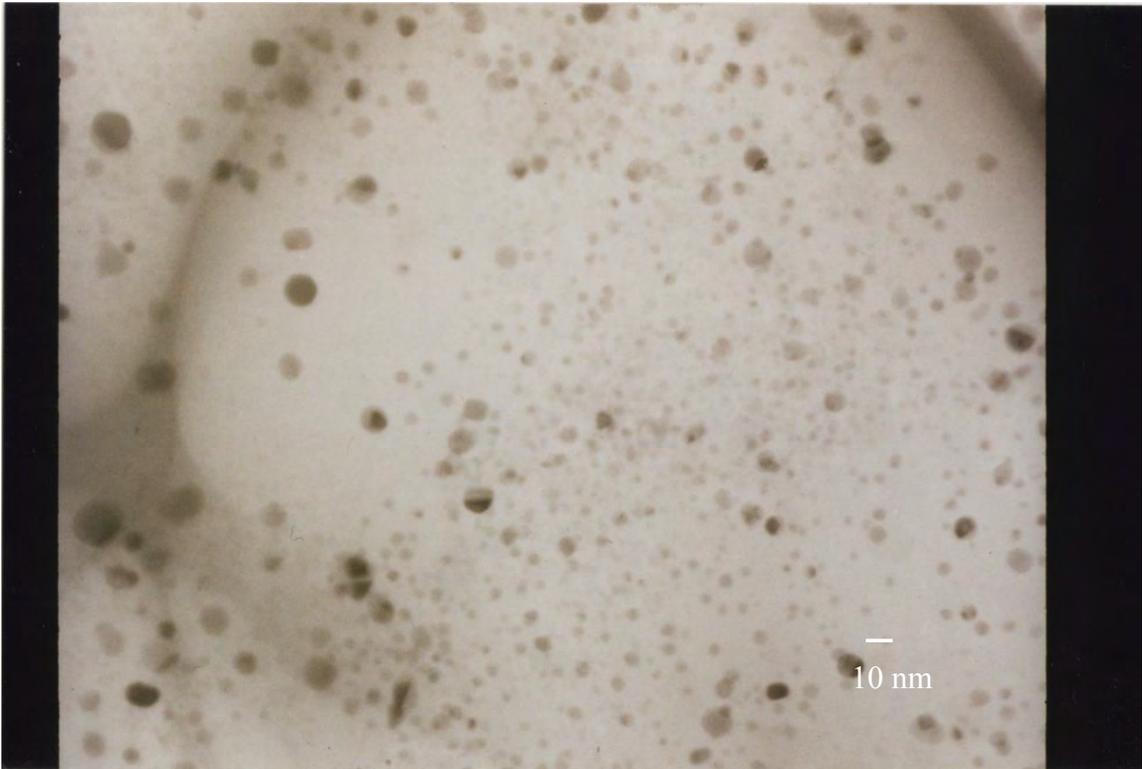


Figura 1.4: micrografía TEM de una muestra de magnetita obtenida por el método de coprecipitación

El esquema y fundamentos del proceso sol gel, por el cual se obtuvo el material utilizado en el presente trabajo, se discuten en la siguiente sección

1.2 EL PROCESO SOL GEL:

El proceso sol gel es una técnica de síntesis, la cual provee una nueva ruta para la preparación de vidrios, cerámicos, nanopartículas, geles, etc. ^[17,33-35]

A pesar de que los fundamentos que usa se conocen desde hace ya mucho tiempo ^[36], gran parte de su desarrollo corresponde a las últimas dos décadas, en las cuales se han realizado una gran cantidad de trabajos en este tema. Muchos

investigadores han brindado grandes aportes al tema, como por ejemplo: Matijevic, Jolivet, Livage, Pierre, etc.

Aunque se han dado muchas definiciones para el proceso sol-gel, éste se puede resumir como un conjunto de técnicas que nos permiten tener control de los procesos químicos involucrados durante la formación del material que se desea obtener. Estas técnicas permiten, entre otras cosas, el ahorro energético debido a que no se necesitan sistemas de alto vacío o una elevada temperatura para sintetizar los materiales, como si ocurre en el caso de la mayoría de los métodos físicos. Por otro lado, el poder controlar los procesos químicos durante la síntesis permite elaborar *a priori* esquemas de síntesis para evitar las pruebas de ‘ensayo y error’.

Las rutas para obtener diversos materiales según el esquema general del proceso sol-gel son diversas. En la figura 1.1 se observa la formación de películas, por impregnación de soles particulados sobre soportes, de monolitos y xerogeles a través de un tratamiento térmico de geles poliméricos. En el presente trabajo, se realiza la síntesis y estabilización de soles particulados, ya que son las nanopartículas constituyentes de éstos las que son de interés en procesos de adsorción.

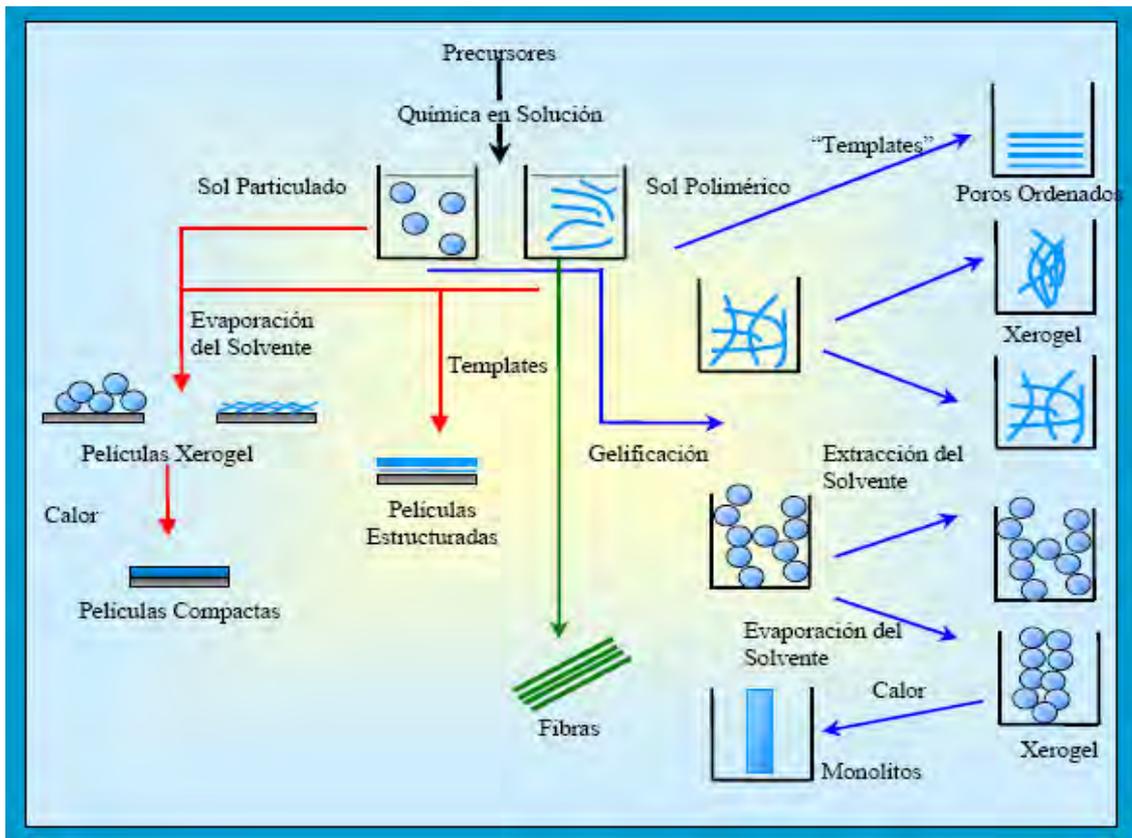


Figura 1.1: Rutas del proceso sol gel para la obtención de diversos materiales [37]

Las técnicas para obtenerlos son diversas, y dependen básicamente del compuesto de partida y del material que se desea obtener, y las propiedades necesitadas. Entre éstas, destacan:

- **Hidrólisis forzada:** [17,33] consiste en modificar las condiciones del sistema, por agregado de un reactivo específico, para que el proceso de hidrólisis se realice de manera espontánea (en caso que no lo sea) o a una velocidad más rápida. Este proceso será tratado en la sección 1.5 (página 18)
- **Liberación controlada de cationes y aniones:** consiste en liberar especies en solución por descomposición de reactivos, en especial por tratamiento térmico a temperaturas que oscilan entre 60 y 90°C, las cuales producen la precipitación de

los productos. Los reactivos más usados en este tipo de síntesis son la urea, tioacetamida, etc., y funcionan bien para metales como el cobre y el molibdeno. Cuando se producen óxidos metálicos, a este método también se le conoce como alcalinización homogénea.

- **Modificación de la temperatura:** consiste en modificar la temperatura del sistema para variar la saturación del producto. Por ejemplo, Matijevic ^[17] reporta en su síntesis del CdS cómo variando la temperatura del sistema hasta que éste se encuentre saturado de CdS, empieza el proceso de nucleación y luego disminuyendo la temperatura, se detiene la nucleación y comienza una etapa donde predomina el crecimiento del CdS sólido, proceso que conlleva a la producción de partículas monodispersas.

1.3 HIDRÓLISIS FORZADA:

La técnica de hidrólisis forzada ^[17], como se dijo con anterioridad, consiste en agregarle un reactivo al sistema para modificar las condiciones a las cuales la etapa de nucleación y crecimiento se produzcan a velocidad apreciable y controlada.

Cuando un tipo de complejo (derivado del precursor) alcanza su mínima concentración C_{min}^{nu} para la nucleación, los núcleos aparecen y crecen, debido a que, por ejemplo, el pH de la solución cambió y se formaron complejos con una menor concentración de saturación. Esto hace que la concentración del soluto empiece a disminuir en el seno de la solución. Por tanto, la concentración del soluto cae por debajo del nivel mínimo para la nucleación y entonces sólo el crecimiento procederá.

La concentración inicial del precursor se debe seleccionar de tal manera que la nucleación solo se produzca por un corto tiempo, así los núcleos prácticamente crecerán simultáneamente. Dependiendo de cómo es que se lleva a cabo el crecimiento, ya sea para formar complejos poliméricos o complejos iónicos pequeños, se forman partículas amorfas o cristalinas, respectivamente. Las características del sólido final obtenido, es decir, el tamaño de partícula, la forma y la composición, pueden ser modificadas ampliamente, cambiando los aniones presentes y la fuerza iónica de la solución. Si se usa una pequeña concentración del precursor, se necesita más tiempo para que los complejos alcancen la supersaturación y las partículas puedan nuclear, sin embargo, cada núcleo estará muy separado de sus vecinos y hará que el crecimiento sea más homogéneo. Este proceso se resume en la siguiente figura:

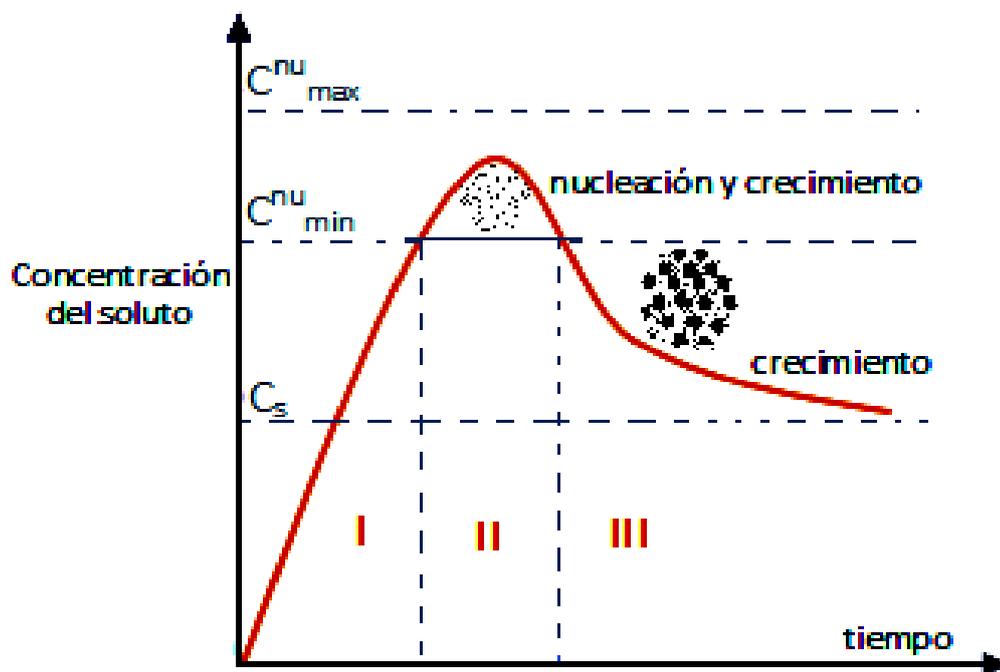


Figura 1.4: Evolución simplificada de la concentración del soluto con el tiempo durante la nucleación homogénea de partículas. ^[17]

1.4 SOLES:^[38-41]

Un sol es una dispersión coloidal que consta de un sólido dispersado en un medio líquido. Si dicho sol posee afinidad por el solvente (por ejemplo: soluciones de macromoléculas como proteínas o polímeros de poliacrilato y derivados) se dice que es liófilo, mientras que si no es afín por el solvente (por ejemplo: nanopartículas de metales, óxidos o sulfuros) se dice que es liófilo. Los soles liófilos forman una mezcla termodinámicamente estable, básicamente porque poseen grupos polares como 'OH' o 'NH'; por otro lado, los soles liófilos son termodinámicamente inestables, lo que quiere decir que en algún momento el sólido precipitará y se separará de la fase líquida. Este proceso puede demorar algunos minutos o segundos a varios años, y no es fácil predecir en qué tiempo ocurrirá, debido a los complejos procesos de floculación que se presentan.

Los soles liófilos que se mantienen estables frente a la precipitación (por un tiempo considerable) se pueden dividir ^[34,41], según la naturaleza de las interacciones presentes en ellos, en dos grandes grupos: los soles estabilizados electrostáticamente, donde las fuerzas electrostáticas repulsivas evitan la coagulación del sol, y los soles estabilizados estéricamente, donde interacciones repulsivas entre moléculas de surfactantes o polímeros adheridos a la superficie de las partículas, evitan que se junten y precipiten.

Los soles estabilizados electrostáticamente son muy sensibles a las fluctuaciones de pH y de fuerza iónica, mientras que los soles estabilizados estéricamente no son muy sensibles a los cambios de fuerza iónica y de pH. En estos últimos, son las fuerzas de adhesión del surfactante sobre el sólido, la carga superficial de la partícula y la interacción surfactante-surfactante y surfactante-solvente las que definen su estabilidad.

1.4.1 Soles electrostáticos:

Se forman por la estabilización de partículas en medios moderadamente ácidos o básicos. La estabilización en este caso se debe a la acumulación de cargas superficiales en la superficie de las partículas debido al pH de la solución que las rodea. También se puede estabilizar un sol por agregado de sales que contienen iones capaces de adsorberse fuertemente en la superficie del sólido, lo cual les confiere una carga neta y aumenta la repulsión entre partículas.

Si se trata de una estabilización debida al pH de la solución, un parámetro a tener en cuenta es el punto de carga cero (*PZC*, por sus siglas en inglés). Este, por definición ^[38-39], es el pH en el cual la superficie del sólido no posee carga neta. Por encima del *PZC*, el pH de la solución es más básico y la superficie del sólido se carga negativamente, en cambio por debajo del *PZC*, el pH de la solución es más ácido y el sólido se carga positivamente.

La teoría DLVO ^[38-39] (por las iniciales de sus autores: **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey y **O**verbeek), considera las interacciones totales entre partículas esféricas, y hace un balance entre ellas: la componente atractiva (Φ_A) dada por las fuerzas de Van der Waals (1.1) y la componente repulsiva (Φ_R), dada por el modelo de Gouy-Chapman (1.2):

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{S_0^2 + 4rS_0} + \frac{2r^2}{S_0^2 + 4rS_0 + 4r^2} + \text{Ln} \left(\frac{S_0^2 + 4rS_0}{S_0^2 + 4rS_0 + 4r^2} \right) \right] \dots \quad (1.1)$$

$$\Phi_R = 2\pi \varepsilon_R \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi_0^2 e^{-\kappa S_0} \dots \quad (1.2)$$

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \dots \quad (1.3)$$

Donde Φ en la ecuación (1.3) es la energía total, S_0 la distancia entre las esferas, r el radio de las esferas, A la constante de Hamaker, ϵ_R y ϵ_0 las permitividades del medio y del vacío, κ el inverso del ‘*espesor de la doble capa eléctrica*’ y Ψ_0 el potencial superficial. Dependiendo de la concentración de electrolito en la solución de trabajo, el valor de κ varía. Estas dos magnitudes están en relación inversa: soluciones de fuerza iónica baja presentan una doble capa ancha, mientras que soluciones de fuerza iónica elevada, presentan dobles capas angostas. Esta relación se ilustra en la siguiente tabla, donde ‘ z ’ es la carga (en valor absoluto) del electrolito:

Tabla 1.1: Espesor de la doble capa eléctrica (κ^{-1}) y su inversa, calculada para algunas concentraciones de electrolito $z:z$ [38]

Fórmulas generales		$\kappa (cm^{-1})$	$\kappa^{-1}(cm)$
		$= 3.29 \times 10^7 z M^{1/2}$	$= 3.04 \times 10^{-8} z ^{-1} M^{-1/2}$
Molaridad (M)	Z		
0.001	1	1.04×10^6	9.61×10^{-7}
	2	2.08×10^6	4.81×10^{-7}
	3	3.12×10^6	3.20×10^{-7}
0.01	1	3.29×10^6	3.04×10^{-7}
	2	6.58×10^6	1.52×10^{-7}
	3	9.87×10^6	1.01×10^{-7}
0.1	1	1.04×10^7	9.61×10^{-8}
	2	2.08×10^7	4.81×10^{-8}
	3	3.12×10^7	3.20×10^{-8}

Esto explica el hecho de que el agregado de sales coagula una suspensión coloidal: si el espesor de la doble capa es pequeño, las partículas pueden acercarse más entre sí y atraerse con una mayor fuerza, lo cual genera coagulación por formación de flóculos.

Si se trata de una estabilización por agregado de alguna sal que contenga un ión complejante, hay que tener en cuenta no sólo el pH de trabajo, sino también la naturaleza de la interacción entre el metal que forma la fase sólida y dicho ión. Por ejemplo, la magnetita puede adsorber en su superficie, a pH ligeramente ácido, sales de fosfatos, debida a la afinidad de este anión por el hierro y a que la superficie se encuentra cargada positivamente. Por otro lado, los iones capaces de formar quelatos como citrato, oxalato, acetilacetato, etc, pueden complejar la superficie de ese óxido aún en pH moderadamente básico, debido a su alta afinidad por el hierro. En este caso de estabilización, hay que tener cuidado de manejar una concentración suficiente como para que ocurra la complejación superficial sin que haya un exceso de iones que puedan provocar su coagulación.

1.4.2 Soles estéricos:

Los soles estéricos se forman cuando se adhieren moléculas de surfactantes en la superficie de las partículas sólidas, produciendo un efecto tipo escudo entre ellas ^[41].

Este evita que las partículas se junten y formen conglomerados que puedan desestabilizar al sol. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la elección del surfactante y del solvente es crítica, ya que este efecto podría llegar a ser negativo si es que las moléculas del surfactante se aglomeran en las cercanías de la partícula, lo que produciría que estas partículas se aglomeren aún más que si no tuvieran al surfactante adherido. Esto se ilustra en la siguiente figura:

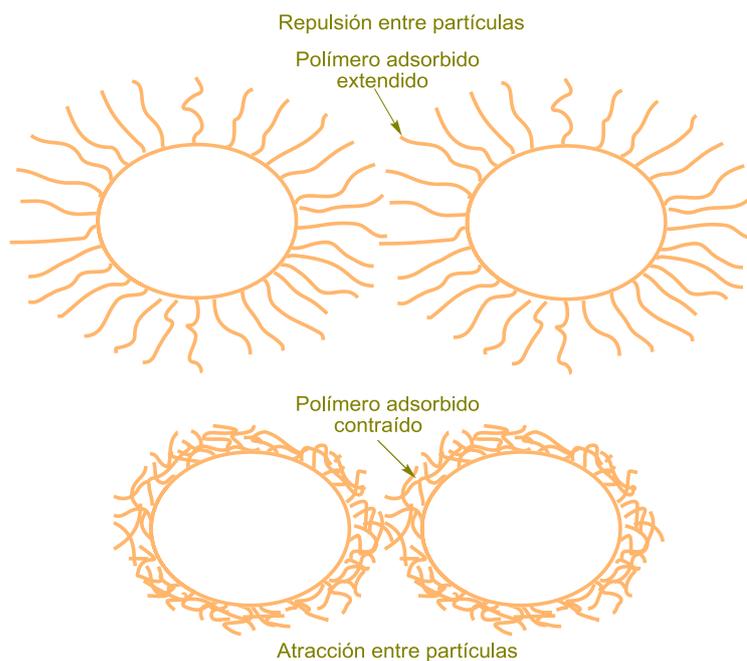
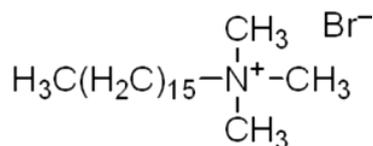


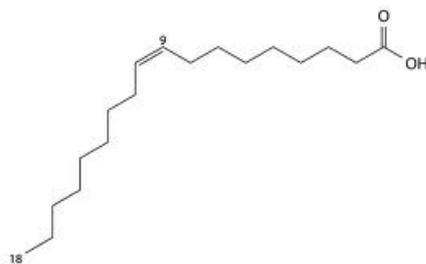
Figura 1.5: Interacciones estéricas entre partículas coloidales. [17]

Las aplicaciones industriales de ambos procesos son muy importantes. El uso de agentes estabilizantes evita, entre otras cosas, la formación de caliche (principalmente CaCO_3) en las calderas y líneas de agua, y en caso de formarlos, estabilizarlos frente a la precipitación formando coloides y manteniéndolos suspendidos. Por otro lado, el uso de agentes coagulantes tiene gran aplicación en la eliminación de la turbidez del agua de los ríos para potabilizarla.

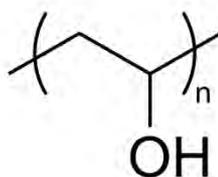
Para la estabilización, se recomienda el uso de surfactantes que presenten grupos funcionales que puedan complejar fácilmente al catión metálico en cuestión, por ejemplo: sales de ácidos grasos (como el oleato de sodio), sales de amonio cuaternario (como el CTAB), etc.



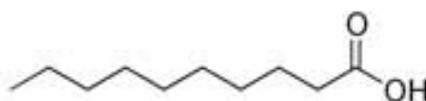
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.6: estructura de algunos surfactantes comúnmente usados en el proceso sol gel: a) CTAB, b) ácido oleico, c) PVA (polivinil alcohol) y d) ácido decanoico

Estos surfactantes deben poseer una cola no muy corta, pues las interacciones de Van der Waals podrían superar los efectos estéricos, pero tampoco muy larga, ya que dicho surfactante se enrollaría sobre sí mismo para minimizar su área de contacto con el solvente. Lo recomendable es usar surfactantes que posean cadenas entre 15 a 20 carbonos. En el caso en que no se trabaje con un tratamiento térmico, se puede usar incluso polímeros como el PVA, que se mantienen en su configuración estirada a temperatura ambiente ^[38]

1.5 INTERCAMBIADORES IONICOS:

Los materiales intercambiadores iónicos son aquellos que son capaces de capturar ciertos iones presentes en el agua y liberar en vez de ellos los iones que se encontraban unidos a la superficie del material

Se conocen diversos materiales intercambiadores, dentro de los cuales destacan las resinas y las membranas intercambiadoras. Debido a su menor costo, moderada capacidad de intercambio y gran resistencia mecánica, las resinas son los materiales industriales más comunes para eliminar ciertos o todos los iones presentes en las aguas industriales

Las resinas se clasifican de acuerdo al tipo de iones con los que pueden interaccionar, dividiéndose dos grandes bloques: las resinas catiónicas y las resinas aniónicas.

Las resinas catiónicas son aquellas que pueden atrapar los cationes del agua y liberar otros cationes al medio. Las resinas catiónicas, a su vez, se dividen en resinas catiónicas ciclo sodio (intercambian los cationes del medio por Na^+ , también conocidas como ablandadoras) y resinas catiónicas ciclo hidrogeno (intercambian los cationes del medio por H^+)

Las resinas aniónicas se dividen en resinas aniónicas ciclo cloruro (intercambian los aniones del medio por Cl^- , también conocidas como dealcalinizadoras) y resinas aniónicas ciclo hidroxilo (intercambian los aniones del medio por OH^-)

Cabe resaltar que en aplicaciones industriales no es necesario, en la mayoría de los casos, trabajar con agua desionizada, muchas veces basta solo con trabajar con agua blanda, que es el agua que está exenta de cationes Ca^{+2} y/o Mg^{+2} .

Durante el trabajo con estos materiales, la resina se satura de los iones que ha intercambiado, y cesa el intercambio con los iones del medio. Esta resina no se elimina cuando se satura, sino que se regenera para retirar los iones que la han saturado y devolverle los iones que poseía antes del intercambio. Los agentes para la regeneración, comúnmente, son HCl (catiónica ciclo H), NaOH (aniónica ciclo OH) y NaCl (catiónica ciclo Na y aniónica ciclo Cl). Se suele trabajar con un volumen proporcional al de la resina empleada (1:1) en una concentración que oscila entre los 20-25% w/w. Luego de la regeneración, se realiza un proceso de lavado con porciones de agua desionizada hasta que el agua de entrada tengan las mismas características que el agua de salida. Comúnmente es necesario controlar solo un parámetro como conductividad, pH o concentración de cloruros, según el agente regenerante

Cuando se trabaja con materiales intercambiadores para ablandadores, se debe tener en cuenta un parámetro fundamental para evaluar la eficiencia de intercambio del material: la capacidad de intercambio. La capacidad de intercambio se define como el volumen de agua estándar de Ca^{+2} (a determinadas condiciones dadas en la tabla 1.2), que puede ablandar un volumen del material (que suelen ser mL o pie³) hasta permitir una fuga de 10 ppm de Ca^{+2} expresado como CaCO_3 . Cuanto mayor sea la capacidad de intercambio, mayor será la cantidad de agua que dicho material pueda ablandar y mayor el tiempo necesario para la regeneración del mismo.

Tabla 1.2: condiciones del agua de prueba para el cálculo de la capacidad de intercambio ^[42]

[Ca ⁺²]	Alcalinidad total	pH	Temperatura
660 ppm como CaCO ₃	450 ppm como CaCO ₃	8.3	25°C

Esto supone una disminución considerable del costo operativo de las empresas. Suponer que se puede trabajar directamente con agua natural, provocaría que muchos sistemas colapsen por formación de sarro o caliche, industrialmente llamado ‘caliche’, que es básicamente carbonato de calcio y/o de magnesio, sobre todo aquellos que se mantienen a temperaturas superiores a los 60°C. El problema se vuelve aún más crítico cuando se trabaja con agua sobrecalentada como es el caso de las calderas: la formación de caliche supone que se produzcan esfuerzos por tensión debido a que éste no se expande como lo hace el metal. La presión generada puede hacer que la caldera se raje, produciendo graves accidentes.

CAPÍTULO 2. DOBLE CAPA ELÉCTRICA Y PZC

2.1 DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA:

Cuando un óxido metálico entra en contacto con el agua, las interacciones entre los iones disueltos y las cargas superficiales generadas en el sólido (debido principalmente a reacciones de hidrólisis superficial) producen una distribución de carga no simétrica en las proximidades de la superficie de dicho sólido. Esta distribución parte de una carga superficial neta (positiva) y continúa con una capa de iones de signo contrario (en este caso negativo) llamados contraiones, los cuales varían su concentración hasta que igualan la concentración del *bulk* de la solución a una distancia de varios espaciados atómicos a decenas de nanómetros (nm), dependiendo de la fuerza iónica del medio.

La doble capa eléctrica (DCE) es de vital importancia en el estudio de los coloides, debido a que determina las propiedades de adsorción superficial, el rango de pH en el cual se debe trabajar y la estabilidad de los coloides electrostáticos.

2.2 MODELOS PARA LA DCE ^[38-39]:

Con el transcurrir de los años, se han reportado diversos modelos para la evaluación de las propiedades de la DCE, en los cuales se puede notar la evolución de la complejidad del planteamiento del problema, pasando de un modelo netamente electrostático (capacitor-resistencia) hasta un modelo en el que se incluye la tendencia química hacia la adsorción.

Los 4 modelos principales para el tratamiento de la DCE son:

- Helmholtz
- Gouy-Chapman
- Debye
- Stern

En años posteriores se han planteado otros modelos basados en tratamientos de formación de complejos superficiales y de intercambio de ligandos, los cuales pueden ser evaluados de forma experimental por potenciometría.

2.3 MODELO DE HELMHOLTZ [38-39]:

Este modelo considera la interfaz de la DCE como un par de placas paralelas cargadas entre las cuales se ha colocado un dieléctrico con una constante ϵ y que están a una diferencia de potencial $\Delta\psi$. En este modelo, se asume que los contraiones se encuentran rígidos alrededor de la superficie del sólido, lo cual no es una buena aproximación, debido a que la agitación térmica hace que éstos se puedan mover en su capa y a través de la interfaz que los separa del *bulk* de la solución.

Como se sabe que el campo eléctrico \bar{E} viene dado por:

$$\bar{E} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \dots (2.1)$$

Donde 'x' es la distancia medida desde una de las placas. Como se trata de un capacitor de placas paralelas, la caída de potencial es lineal, desde un plano hasta el otro. Además, si estos planos están separados por una distancia mucho menos que sus dimensiones, se puede usar la aproximación de un plano infinito, con lo cual se obtiene:

$$\bar{E} = \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\Delta\psi}{\delta} = \frac{\sigma}{\epsilon} \dots (2.2)$$

Donde δ es la separación entre las placas, σ la densidad superficial de carga de dichas las placas y ϵ es la constante dieléctrica del medio.

Este modelo, que fue el primero en intentar explicar las propiedades de la doble capa, sin embargo, con él no se puede explicar la coagulación ni la estabilidad de los sistemas coloidales.

2.4 MODELO DE DEBYE^[38-39]:

Este modelo considera que los contraiones no están rígidos en las proximidades de la superficie del sólido, sino que se encuentran distribuidos según la función de Maxwell-Boltzmann en una ‘capa difusa’ que se extiende desde la superficie de la partícula hasta algunos nm donde las propiedades del sistema se vuelven iguales a los del *bulk* de la solución. Usando esta base, Debye recurrió a la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon} \dots (2.3)$$

Donde ρ es la densidad volumétrica de carga, la cual depende de las coordenadas cartesianas. Como se asume que los iones están distribuidos según Maxwell-Boltzmann:

$$\rho = \sum_i n_i z_i e = e \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \dots (2.4)$$

Donde n_i es la cantidad de iones de la especie i por unidad de volumen, z_i la carga de la especie i , e la carga del protón y n_i^0 la cantidad de iones de la especie i por unidad de volumen en la superficie del sólido.

Si se asume una superficie plana (aproximación válida si es que el radio de la partícula es mucho más grande que la distancia analizada), ρ sólo depende de 'x', y por lo tanto, el Laplaciano se convierte en la segunda derivada con respecto a esta variable.

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \dots \quad (2.5)$$

Esta ecuación es válida en cualquier rango de valores de ψ . Sin embargo, para valores pequeños de ψ , en los cuales $z_i e \psi \ll kT$, se cumple que:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 z_i \left(1 - \frac{z_i e \psi}{kT}\right) = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\sum_i n_i^0 e z_i - \sum_i \frac{n_i^0 e^2 z_i^2 \psi}{kT} \right) \dots \quad (2.6)$$

El primer término del lado izquierdo vale cero, debido a la electroneutralidad del sistema. Resolviendo la ecuación que queda:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\sum_i \frac{n_i^0 e^2 z_i^2 \psi}{kT} \right) = \kappa^2 \psi \dots \quad (2.7)$$

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \dots \quad (2.8)$$

En esta ecuación, κ se le conoce como el 'inverso del espesor de la DCE' y es un parámetro referencial acerca de cuan compacta o difusa es la doble capa.

2.5 MODELO DE GOUY-CHAPMAN ^[38-39]:

Gouy y Chapman lograron resolver la ecuación de Poisson sin la necesidad de una aproximación a valores pequeños de ψ . Volviendo a la ecuación (2.5), y multiplicando a ambos miembros por $2 \frac{d\psi}{dx}$:

$$2 \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \frac{d\psi}{dx} \dots \quad (2.9)$$

El lado izquierdo es la derivada de $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$, por lo tanto al integrar:

$$\int \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dx = -\frac{2e}{\varepsilon} \int \sum_i z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \frac{d\psi}{dx} dx \dots \quad (2.10)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) + const \dots \quad (2.11)$$

Para evaluar la constante hay que recordar que en el bulk de la solución $\psi_\infty =$

$$\frac{d\psi}{dx_\infty} = 0 :$$

$$0 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 + const$$

$$const = -\frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 \left[\exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) - 1 \right] \dots \quad (2.12)$$

Para un electrolito z:z, se puede expandir el término de la sumatoria, según:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i \left\{ n_+^0 \left[\exp\left(-\frac{+ze\psi}{kT}\right) - 1 \right] + n_-^0 \left[\exp\left(-\frac{-ze\psi}{kT}\right) - 1 \right] \right\} \dots \quad (2.13)$$

Debido a que los iones provienen de una misma sal z:z

$$n_+^0 = n_-^0 = n^0$$

Factorizando y reordenando:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kTn^0}{\varepsilon} \left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - 2 + \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right] \dots (2.14)$$

Haciendo $y = \frac{ze\psi}{kT}$, se tiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 &= \frac{2kTn^0}{\varepsilon} [e^y - 2 + e^{-y}] \\ \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 &= \frac{2z^2e^2n^0}{\varepsilon kT} [e^y - 2 + e^{-y}] \dots (2.15) \end{aligned}$$

Para el sistema planteado tomando un electrolito z:z

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 = \frac{e^2}{\varepsilon kT} \sum_i [n^0(+z)^2 + n^0(-z)^2] = \frac{2z^2e^2n^0}{\varepsilon kT} \dots (2.16)$$

Con lo cual la ecuación (2.15) queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 &= \kappa^2 [e^y - 2 + e^{-y}] \\ \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 &= \kappa^2 [e^{-y/2} - e^{y/2}]^2 \\ \frac{dy}{dx} &= \kappa [e^{-y/2} - e^{y/2}] \dots (2.17) \end{aligned}$$

Haciendo la conversión $u = e^{y/2}$:

$$\begin{aligned} du &= \frac{1}{2} e^{y/2} dy \\ dy &= 2e^{-y/2} du \\ \frac{dy}{e^{-y/2} - e^{y/2}} &= \kappa dx \dots (2.18) \end{aligned}$$

El lado izquierdo se convierte en:

$$\frac{dy}{e^{-y/2} - e^{y/2}} = \frac{2du}{e^{y/2}(e^{-y/2} - e^{y/2})} = \frac{2du}{1 - e^y} = \frac{2du}{1 - u^2} = \frac{du}{1 + u} + \frac{du}{1 - u} \quad \dots \quad (2.19)$$

Por lo tanto:

$$\frac{du}{1 + u} + \frac{du}{1 - u} = \kappa x$$

$$\text{Ln} \left(\frac{1 + u}{1 - u} \right) = \kappa x + \text{const}$$

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{1 + u}{1 - u} \right) \left(\frac{1 - u_0}{1 + u_0} \right) \right] = \kappa x$$

$$\left(\frac{1 - u}{1 + u} \right) = \left(\frac{1 - u_0}{1 + u_0} \right) \exp(-\kappa x)$$

$$\frac{\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) + 1} = \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) + 1} \exp(-\kappa x) \quad \dots \quad (2.20)$$

$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \exp(-\kappa x) \quad \dots \quad (2.21)$$

Esta expresión resultante es algo más compleja que la de Debye, sin embargo, a valores pequeños de ψ , ambas ecuaciones se reducen a la misma expresión

2.6 MODELO DE STERN^[38-39]:

Este modelo incluyó los resultados introducidos por Helmholtz y Gouy, ya que asumió que la DCE estaba compuesta por una región compacta (capa interna de Helmholtz, IHP por sus siglas en inglés) y una capa difusa que le sigue (capa externa de Helmholtz, OHP por sus siglas en inglés). Además usó argumentos de energía de formación de complejos para estudiar la adsorción selectiva de iones en la superficie de una partícula, pudiendo diferenciar las interacciones covalentes y electrostáticas, así como la afinidad de ciertos ligandos por los metales y el tamaño y polarizabilidad de los

mismos. Su modelo, de mucha complejidad debido a las constantes de formación de complejos usadas, se puede resumir en la siguiente figura:

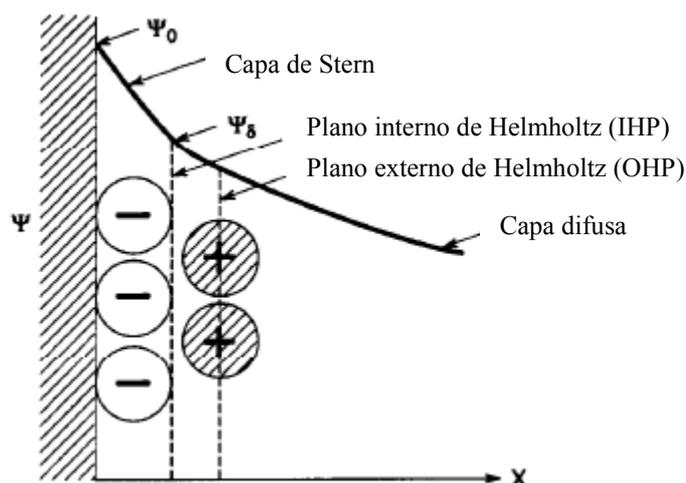


Figura 2.1: Esquema de la DCE según Stern, donde se muestra la superficie del sólido, el IHP y el OHP.

2.7 PUNTO DE CARGA CERO Y PUNTO ISOELECTRICO: DEFINICIÓN [17,33-34,38-39]

Como se dijo en el Capítulo 1, el punto de carga cero (PZC) se define como la condición en la cual la carga superficial de una partícula se vuelve cero. Esta condición depende del tipo de sólido en cuestión y se debe principalmente a alguno de los iones determinantes del potencial (*potential defining ions*, PDI) de la partícula. Por ejemplo, para el AgI, la condición para definir el PZC se deberá a la concentración de Ag^+ o I^- , siendo esta, aproximadamente, $3.0 \times 10^{-6} \text{M}$ de Ag^+ .

Para los óxidos metálicos o no metálicos, si bien la concentración del elemento que se encuentra disuelto en la solución debería ser tomada en cuenta, las condiciones de síntesis de éstos normalmente obligan a una precipitación cuantitativa, por lo cual

dicha concentración tiende a ser muy baja y puede ser despreciada. En este caso, es el pH el valor que debe ser tomado en cuenta para el estudio del PZC

Este valor de pH define las condiciones de trabajo para un óxido, delimitando cuál es la carga superficial que adquiere cuando se le sumerge en una solución. Por ejemplo, el valor del PZC de la sílice es aproximadamente 2; esto quiere decir que para este óxido un pH=5 es relativamente básico y un pH=1 es sólo ligeramente ácido. Si se tiene en cuenta este hecho, se puede apreciar por qué la sílice forma polímeros sólo a pH muy ácido, en tanto que forma micro o nanopartículas a pH por encima de 10.

En la mayoría de los casos, el valor del PZC es numéricamente igual al del punto isoeléctrico (*IsoElectric Point*, IEP), si bien su definición de superficie no es la misma:

- En el IEP, medido por técnicas electrocinéticas, se determina el pH al cual la primera capa de iones adsorbidos (en el IHP) presenta carga cero. En este caso la medición se realiza sobre los iones que se mueven junto con la partícula estudiada.
- En el PZC, medido por equilibrio ácido-base, se determina el pH al cual la superficie del sólido no presenta carga cero. En este caso la medición se realiza directamente sobre la superficie del sólido estudiado. Para los óxidos metálicos, la carga generada en la superficie se debe a las reacciones de hidrólisis de los grupos OH coordinados al metal.

Debido a la facilidad de intercambio de los iones y ligandos en solución acuosa, estos valores, en general, tienden a ser iguales. Sin embargo, si se usan iones de carga mayor a 1 o ligandos de campo fuerte (como el CN^-), éstos pueden adsorberse selectivamente en la superficie del sólido, haciendo que, debido a la diferente definición de superficie presentada en el PZC y el IEP, estos valores sean sustancialmente

diferentes. Por tanto, la selección del método para la determinación de las propiedades de la superficie de una partícula, dependerá en gran medida de donde se quieran medir las propiedades y de qué tipo de iones estén presentes en el sistema.

2.8 PUNTO DE CARGA CERO: MODELO DE DAVIS, JAMES Y LECKIE [43-45]:

La medición del IEP se puede realizar directamente midiendo las velocidades de las partículas en presencia de un campo eléctrico aplicado. El valor del pH se varía en varios órdenes de magnitud y gráficamente se determina el punto en el cuál dichas partículas no se mueven.

Debido a la complejidad de la superficie de los óxidos metálicos, se debe recurrir a un modelo matemático para poder medir el PZC de estos. Los científicos que investigaron este tema fueron James Davis, Robert James y James Leckie, por lo cual a este modelo se le conoce como el modelo DJL, por las siglas de sus creadores. Este modelo se basa en realizar una titulación potenciométrica ácido-base en el sistema coloidal, y es una aproximación más detallada de la DCE que la de sus predecesores^[46-50]

Para desarrollar un modelo más adecuado para la DCE y el PZC se deben plantear dos aspectos fundamentales que los otros modelos no tomaron en cuenta:

- Las reacciones de hidrólisis superficial que generan la carga en la superficie del sólido.

- La relación que existe entre el potencial y la carga que se distribuye en la superficie del sólido y en sus proximidades.

Un esquema de la forma en la que se visualiza la DCE en este modelo se muestra a continuación:

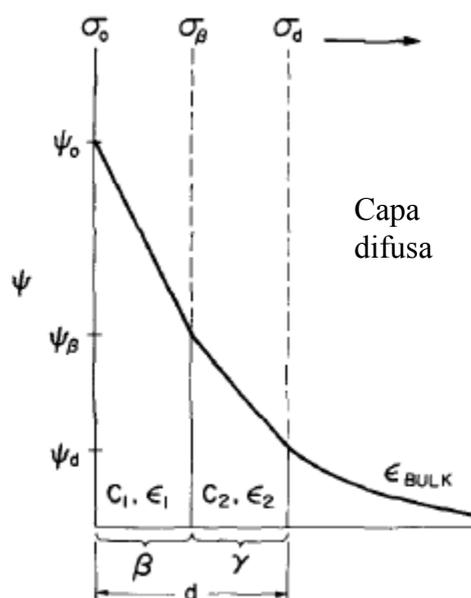


Figura 2.2: esquema de la DCE según DJL, donde ψ es el potencial eléctrico, σ la densidad de carga superficial, C la capacitancia y ϵ la constante dieléctrica. Las distancias en el eje 'x' se miden desde la superficie de la partícula. ^[43]

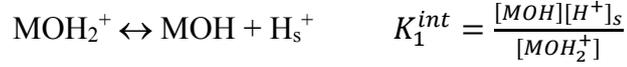
La densidad de carga superficial que se genera en el sólido es función del pH del medio, según:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \text{ C/cm}^2 \dots (2.22)$$

$$\sigma_0 = \frac{F(C_A - C_B + [OH^-] + [H^+])}{A} \dots (2.23)$$

Donde A es el área superficial de la partícula, C_A y C_B las concentraciones de ácido y base luego de la titulación potenciométrica y F la constante de Faraday. Chan

[50] planteó las reacciones de hidrólisis de los sitios superficiales para generar las especies $M-OH_2^+$ y $M-O^-$, así como sus constantes de equilibrio



El subíndice ‘s’ hace referencia a que estos iones se encuentran en la superficie y del sólido. Al igual que en el modelo de Gouy, los iones alrededor de la partícula se distribuyen según la función de Maxwell-Boltzmann con respecto al valor que tienen en el *bulk* de la solución:

$$[H^+]_i = [H^+] \exp\left(-e\psi_i/kT\right) \dots (2.24)$$

Con este cambio, las ecuaciones que definen el equilibrio de hidrólisis superficial se convierten en:

$$K_1^{int} = \frac{[MOH][H^+]}{[MOH_2^+]} \exp\left(-e\psi_0/kT\right) \dots (2.25)$$

$$K_2^{int} = \frac{[MO^-][H^+]}{[MOH]} \exp\left(-e\psi_0/kT\right) \dots (2.26)$$

Estas densidades de carga superficiales tienden a ser valores mucho más grandes que las respectivas densidades de carga de las superficies de mercurio o de cloruro o yoduro de plata. Sin embargo, la capa difusa normalmente representa a lo sumo un 20% del valor de la carga en la superficie. Este desbalance de carga debe ser contrarrestado por la adsorción de iones en la región que se encuentra antes del OHP. Yates [49] propuso que eran reacciones de formación de pares iónicos en los sitios activos las que lograban este objetivo. Por ejemplo, para un sistema coloidal al cual se le agrega KCl:

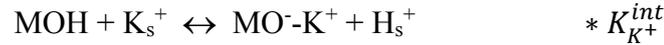


Debido a que estos iones también se distribuyen según Maxwell-Boltzmann:

$$[MO^- \cdot K^+] = K_{K^+}^{int} [MO^-] [K^+] \exp\left(\frac{-e\psi_\beta}{kT}\right) \dots (2.27)$$

$$[MOH_2^+ \cdot Cl^-] = K_{Cl^-}^{int} [MOH_2^+] [Cl^-] \exp\left(\frac{+e\psi_\beta}{kT}\right) \dots (2.28)$$

Donde β está definido como la distancia, medida desde la superficie, a la cual están adsorbidos los contraiones. Además de estos dos tipos de reacciones, también se deben definir las reacciones de intercambio iónico entre las especies del mismo signo:



Estas nuevas constantes se pueden relacionar con las definidas anteriormente para las reacciones de hidrólisis y de formación de pares iónicos, según:

$$*K_{K^+}^{int} = K_2^{int} K_{K^+}^{int} \dots (2.29)$$

$$*K_{Cl^-}^{int} = K_1^{int} / K_{Cl^-}^{int} \dots (2.30)$$

La formación de pares iónicos y las reacciones de hidrólisis en la superficie modifican el equilibrio ácido-base y afectan la carga superficial. La carga superficial determinada por el balance de protones, σ_0 , representa el número neto de protones consumidos o liberados por todas las reacciones superficiales, no sólo por la formación de especies superficiales cargadas $[MO^-]$ o $[MOH_2^+]$. Un incremento en la

concentración del electrolito provoca un aumento del enlace con contraiones hasta que el equilibrio se restablece. En este sentido, la formación de pares iónicos también provee un mecanismo para la generación de carga superficial, además del rol clásico de los iones H^+ y OH^- , que eran los iones que se consideraban como únicos PDI. Con estas consideraciones, se puede definir ahora, en función de este modelo, las cargas en la superficie de la partícula (σ_0) y en el plano de contraiones adsorbidos específicamente (σ_β).

$$\sigma_0 = B([MOH_2^+] + [MOH_2^+ - Cl^-] - [MO^-] - [MO^- - K^+]) \dots \quad (2.31)$$

$$\sigma_\beta = B([MO^- - K^+] - [MOH_2^+ - Cl^-]) \dots \quad (2.32)$$

Donde $B = 10^6 F/A$ y los valores de σ se expresan en $\mu C/cm^2$. Para un sistema que contenga más de un electrolito, como por ejemplo KCl, NaF y $LiClO_4$, la suma de los pares iónicos se extiende a todos los electrolitos (LX) presentes en el sistema:

$$\sigma_0 = B \left([MOH_2^+] + \sum [MOH_2^+ - X^-] - [MO^-] - \sum [MO^- - L^+] \right) \dots \quad (2.3)$$

$$\sigma_\beta = B \left(\sum [MO^- - L^+] - \sum [MOH_2^+ - X^-] \right) \dots \quad (2.34)$$

La elección del o los tipos de electrolitos que serán usados en el estudio, se basa en aquellos que contengan iones que no sean complejantes fuertes y que, en general, posean carga 1. Si esto no ocurre, las reacciones de formación de complejos superficiales y de pares iónicos harán que σ_0 y σ_β presenten un desbalance muy marcado, obteniendo resultados erróneos al momento de calcular el PZC, tal como lo demostró Regazzoni [9,51].

La condición de electroneutralidad obliga a que la suma de todas las cargas sea igual a cero, por lo tanto:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad \dots \quad (2.35)$$

El modelo Gouy-Chapman nos dice, como una buena aproximación, cómo calcular el valor de σ_d , según:

$$\sigma_d = -11.74C^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) \mu\text{C}/\text{cm}^2 \quad \dots \quad (2.36)$$

Donde C es la concentración de los electrolitos en el *bulk* de la solución, z su carga iónica y ψ_d el potencial en el OHP. Debido a que los sitios superficiales ionizados están restringidos a un plano específico sobre la superficie del sólido (el cual recibe un subíndice '0'), y los contraiones específicamente adsorbidos también están restringido al IHP, se puede tomar en esta zona el modelo del capacitor para definir la capacitancia de la DCE, en la región en la cual la adsorción selectiva hace que la capa de iones sea compacta, cumpliendo los requerimientos del modelo de Helmholtz:

$$\psi_0 - \psi_\beta = \sigma_0 / C_1 \quad \dots \quad (2.37)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = \sigma_d / C_2 \quad \dots \quad (2.38)$$

Donde los valores quedan definidos según el esquema de la figura 2.2. El número total de especies adsorbidas están distribuidas a lo largo de la superficie del sólido sobre los sitios activos, o como lo llaman DJL, sitios superficiales. El número de sitios superficiales disponibles (N_s) se puede definir matemáticamente como:

$$N_s = B([MOH_2^+] + [MOH_2^+ - Cl^-] + [MOH] + [MO^-] + [MO^- - K^+]) \quad \dots \quad (2.39)$$

Cabe resaltar que, aunque el artículo original del modelo no lo menciona, los estudios posteriores realizados por Blesa y Regazzoni ^[9,51], muestran que estos sitios se pueden determinar experimentalmente por adsorción de tritio. Posteriormente, ellos demuestran que no se comete error al realizar el experimento con adsorción de $^2\text{H}^+$. Sin embargo, debido al mayor costo de estos reactivos y la complejidad para analizarlos, Regazzoni ^[9] presenta un método (conocido como ‘Método de adición’) en el cual se puede calcular este valor usando adsorción de iones OH^- en una solución fuertemente básica. Los errores presentados en el método de la adición son menores al 10% con respecto a la adsorción con tritio, y por ello serán lo que se usaron en este trabajo.

Todo el set de ecuaciones listado en esta sección permite el cálculo de las propiedades de la DCE a cualquier pH, conocidas las constantes de hidrólisis, de formación de pares iónicos y el número de sitios superficiales:

$$[\text{MOH}_2^+] = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{K_1^{\text{int}}} \exp\left(\frac{e\psi_0}{kT}\right) \dots \quad (2.40)$$

$$[\text{MO}^-] = \frac{[\text{MOH}]}{[\text{H}^+]} K_2^{\text{int}} \exp\left(\frac{e\psi_0}{kT}\right) \dots \quad (2.41)$$

$$[\text{MO}^- - \text{K}^+] = \frac{[\text{MOH}][\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} * K_{\text{K}^+}^{\text{int}} \exp\left(\frac{e\psi_0 - e\psi_\beta}{kT}\right) \dots \quad (2.42)$$

$$[\text{MOH}_2^+ - \text{Cl}^-] = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{* K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}}} \exp\left(\frac{e\psi_\beta - e\psi_0}{kT}\right) \dots \quad (2.43)$$

Como referencia, este método permite la evaluación del área superficial medida en solución acuosa y no por adsorción de gases como normalmente se realiza (usando una isoterma BET o por adsorción de O_2 o H_2 sobre metales). La ventaja de usar este método en solución es que nos permite saber en realidad la cantidad de sitios sobre los

cuales se puede realizar la adsorción en solución acuosa, que podría ser en principio, diferente al valor medido en condiciones secas. Otra de sus ventajas, radica en que el proceso de limpiado superficial para la isoterma BET obliga a calentar el sólido alrededor de los 300°C; esto puede acarrear procesos de sinterización, sobre todo para nanopartículas de tamaño muy pequeño, en las cuales los puntos de fusión caen notablemente y la movilidad en estado sólido no se puede despreciar.

2.9 PUNTO DE CARGA CERO: PARTE EXPERIMENTAL

En el modelo de DJL, la formación de pares iónicos es el principal mecanismo por el cual los protones son liberados y consumidos en la superficie de los óxidos en soluciones electrolíticas. La concentración de las especies ionizadas MO^- y MOH_2^+ es en general más pequeña que la concentración de los pares iónicos. Esto se debe principalmente a las perturbaciones del equilibrio debido al campo eléctrico. Si por ejemplo, la carga superficial se vuelve más negativa, la liberación de protones por reacciones de disociación es contrarrestada por una disminución del término electrostático $\exp\left(\frac{e\psi_0}{kT}\right)$ en la ecuación:

$$[MO^-] = \frac{[MOH]}{[H^+]} K_2^{int} \exp\left(\frac{e\psi_0}{kT}\right) \dots \quad (2.44)$$

Sin embargo, la formación de pares iónicos, por ejemplo $MO^- - K^+$, se ve favorecida por la atracción dada por el término $\exp\left(-\frac{e\psi_\beta}{kT}\right)$ en la ecuación:

$$[MO^- - K^+] = \frac{[MOH][K^+]}{[H^+]} * K_{K^+}^{int} \exp\left(\frac{e\psi_0 - e\psi_\beta}{kT}\right) \dots \quad (2.45)$$

Debido a que se puede despreciar la $[MO^-]$ cuando la carga superficial es positiva y $[MOH_2^+]$ cuando es negativa, podemos definir la fracción de sitios cargados en la superficie del sólido (α) por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_- = \frac{-\sigma_0}{N_s} \quad \text{para una superficie negativa}$$

$$\alpha_+ = \frac{\sigma_0}{N_s} \quad \text{para una superficie positiva}$$

Además la fracción de sitios no cargados $[MOH]$ se puede calcular como 1 menos la fracción de sitios cargados (ya sea cuando la partícula es positiva o negativa):

$$\alpha_0 = 1 - \alpha_{\pm} \quad \dots \quad (2.46)$$

Con estas consideraciones podemos sustituir estos valores en las ecuaciones que definen las constantes de hidrólisis superficial, para obtener:

$$K_2^{int} = \frac{-\sigma_0[H^+]}{N_s - |\sigma_0|} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right) \quad \dots \quad (2.47)$$

$$pK_2^{int} = pH - \log\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \frac{e\psi_0}{2.3kT} = pQ_1 + \frac{e\psi_0}{2.3kT} \quad \dots \quad (2.48)$$

Donde Q_1 es una constante que sólo incluye los valores del *bulk* de la solución.

Lo mismo se puede realizar para K_1^{int} obteniéndose:

$$pK_1^{int} = pH + \log\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + \frac{e\psi_0}{2.3kT} = pQ_2 + \frac{e\psi_0}{2.3kT} \quad \dots \quad (2.49)$$

Los valores de las constantes de hidrólisis superficiales se pueden determinar graficando pQ vs α . Extrapolando hacia α cero (cero de ionización superficial o lo que lo mismo, cero de carga) se puede determinar pK^{int} .

En esta aproximación, solo a fuerzas iónicas bajas, no se ha tomado en cuenta la formación de pares iónicos. Una expresión más exacta para valores de fuerza iónica moderada, dado posteriormente por Yates y Davis, conduce a una expresión más compleja para la determinación de las constantes de hidrólisis:

$$pK_1^{int} = pH + \log\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + \frac{e\psi_0}{2.3kT} - \log\left(1 + [Cl^-]K_{Cl^-}^{int} \exp\left(\frac{e\psi_\beta}{kT}\right)\right) \dots \quad (2.50)$$

$$pK_2^{int} = pH - \log\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \frac{e\psi_0}{2.3kT} + \log\left(1 + [K^+]K_{K^+}^{int} \exp\left(-\frac{e\psi_\beta}{kT}\right)\right) \dots \quad (2.51)$$

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS:

Los materiales usados en el proceso de síntesis incluyen los materiales de vidrio de uso común en el laboratorio. Además, para realizar las medidas de pH, se usó un pH-metro ACCUMET Titrination Controller 150, junto con un electrodo de vidrio OAKTON 4520. Para calibrarlos, se usaron soluciones buffer de pH 4,01, 7,01 y 10,04, marca 'FERMONT'. El sistema se mantuvo siempre en agitación constante mediante un agitador magnético-calentador marca ARE.

En todos los casos, se usó agua de conductividad de alrededor de $0.3 \mu\text{Scm}^{-1}$, la cual se hirvió por 20 min y se le pasó una corriente de N_2 por 5 minutos, con el fin de eliminar los demás gases disueltos en ella

Los materiales de partida usados en el proceso de síntesis se listan en la siguiente tabla:

Tabla 3.1

Listado de reactivos usados en el proceso de síntesis

Reactivo	Marca	Grado de pureza
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	P.A.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën	P.A.
NaOH	Fermont	P.A.
CTAB	Sigma-Aldrich	P.A.
NaNO_3	Merck	P.A.

Las soluciones preparadas para la síntesis se presentan en la Tabla 3.2

Tabla 3.2

Listado de soluciones usadas en el proceso de síntesis

Reactivo	Concentración
FeCl ₂	0.10 M
Co(NO ₃) ₂	0.05 M
NaOH	1.0 M
CTAB	0.2 % w/v
NaNO ₃	1.0 M

Por ejemplo, para preparar la solución de CTAB al 0.2%, se disolvió con agua 0.5 g de esta sal y se enrasó en una fiola de 250 mL.

3.2 OBTENCIÓN DE LA FERRITA DE COBALTO:

El procedimiento seguido para la obtención de ferrita de cobalto se resume en la figura 3.1, el cual también se encuentra en las referencias [6,52]. El proceso completo de obtención se realizó en ambiente de N₂ en un *glovebox*.

Para los siguientes análisis, se ultracentrifugó el coloide obtenido, se lavó y se secó el sólido precipitado en una estufa, a 60°C durante 4 días. El sólido seco se guardó en un desecador por un día más

3.3 DETERMINACIÓN DEL PZC:

Para la determinación del PZC se puso en práctica el método descrito por DJL. Se realizó una titulación potenciométrica sobre una solución acuosa a una fuerza iónica establecida con las nanopartículas, además de una muestra en blanco sin ellas. El

esquema del proceso se muestra en las figuras 3.2. Este proceso de titulación requería darle al sistema un tiempo de compromiso para que se alcance el equilibrio, que podía variar desde 5 minutos a aproximadamente media hora, dependiendo qué tan lejos se estuviera de la condición de neutralidad superficial.

La siguiente tabla resume los reactivos utilizados:

Tabla 3.3

Listado de soluciones usadas en la determinación del PZC

Reactivo	Concentración
HNO ₃	0.02 M
KOH	0.08774 M (*)
KNO ₃	0.1 M

(*) La concentración de la base se determinó por titulación volumétrica

Las soluciones de nitrato de potasio 0.01 y 0.001 M se prepararon por dilución de la solución más concentrada (0.1 M). El ácido nítrico se utilizó para ajustar el pH del medio alrededor de 3

3.4 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS SUPERFICIALES:

Para la determinación del número de sitios superficiales se realizó el método de la adición, en el cual se agregó 1g de nanopartículas a una solución fuertemente básica, y se mantuvo el sistema con agitación constante por una hora, en el cual se alcanza el equilibrio superficial. Posteriormente se midió el gasto de los iones OH⁻ luego del

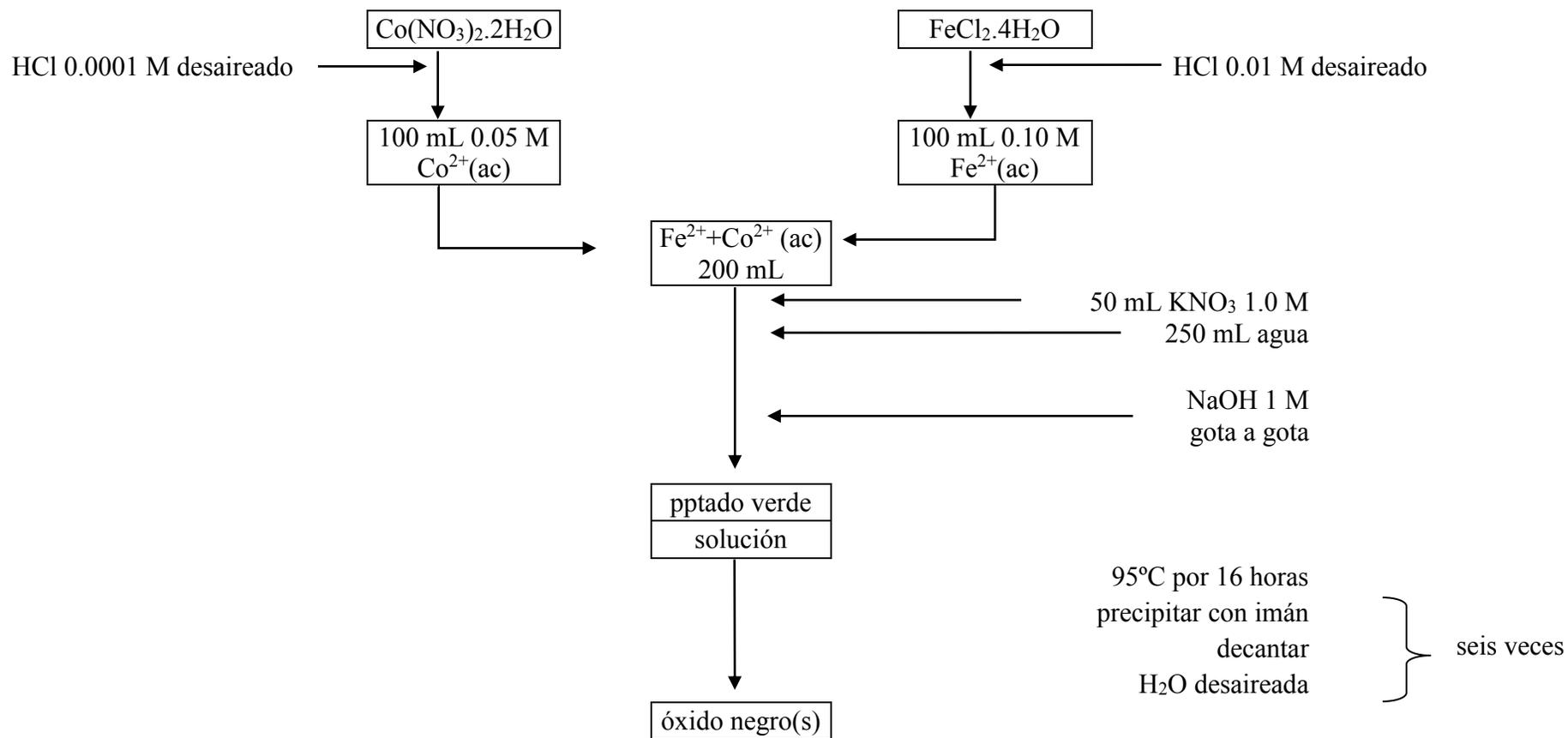
proceso. Este método se describe en la figura 3.3 y la forma de determinar la concentración de los iones OH^- se describe en la figura 3.4.

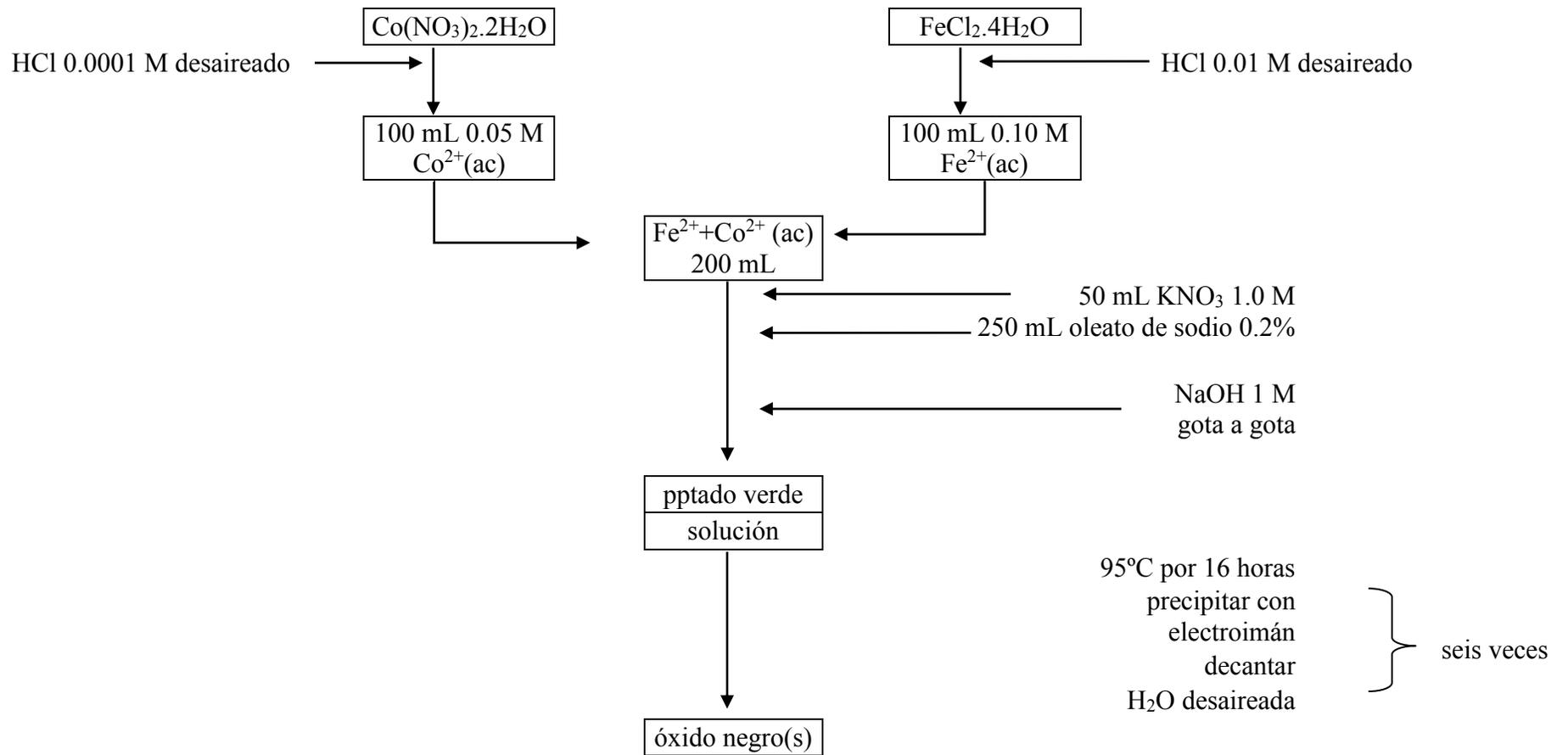
3.5 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO Y REGENERACIÓN:

Para evaluar la capacidad de intercambio de las nanopartículas de ferrita de cobalto, se utilizó agua estándar de calcio de 660 ppm a $\text{pH} \approx 8.3$, evaluando la $[\text{Ca}^{+2}]$ con una solución estándar de EDTA 0.02M, hasta permitir una fuga de 10 ppm. El volumen final de agua estándar hasta la fuga se cuantificó usando material de vidrio adecuado. El diagrama de proceso se encuentra descrito en la figura 3.5

Para la etapa de regeneración, se pasaron 25 mL de solución de NaCl 20% w/v y se lavó el sólido 4 veces con porciones de 100 mL de agua desionizada cada una. Si la prueba de cloruros (con AgNO_3 0,017N) del agua residual resultaba positiva, se procedía a un quinto lavado, hasta la eliminación de los cloruros. Este proceso se encuentra esquematizado en la figura 3.6

El proceso descrito en los párrafos anteriores se repitió 10 veces para evaluar la disminución de la capacidad de intercambio con la regeneración.





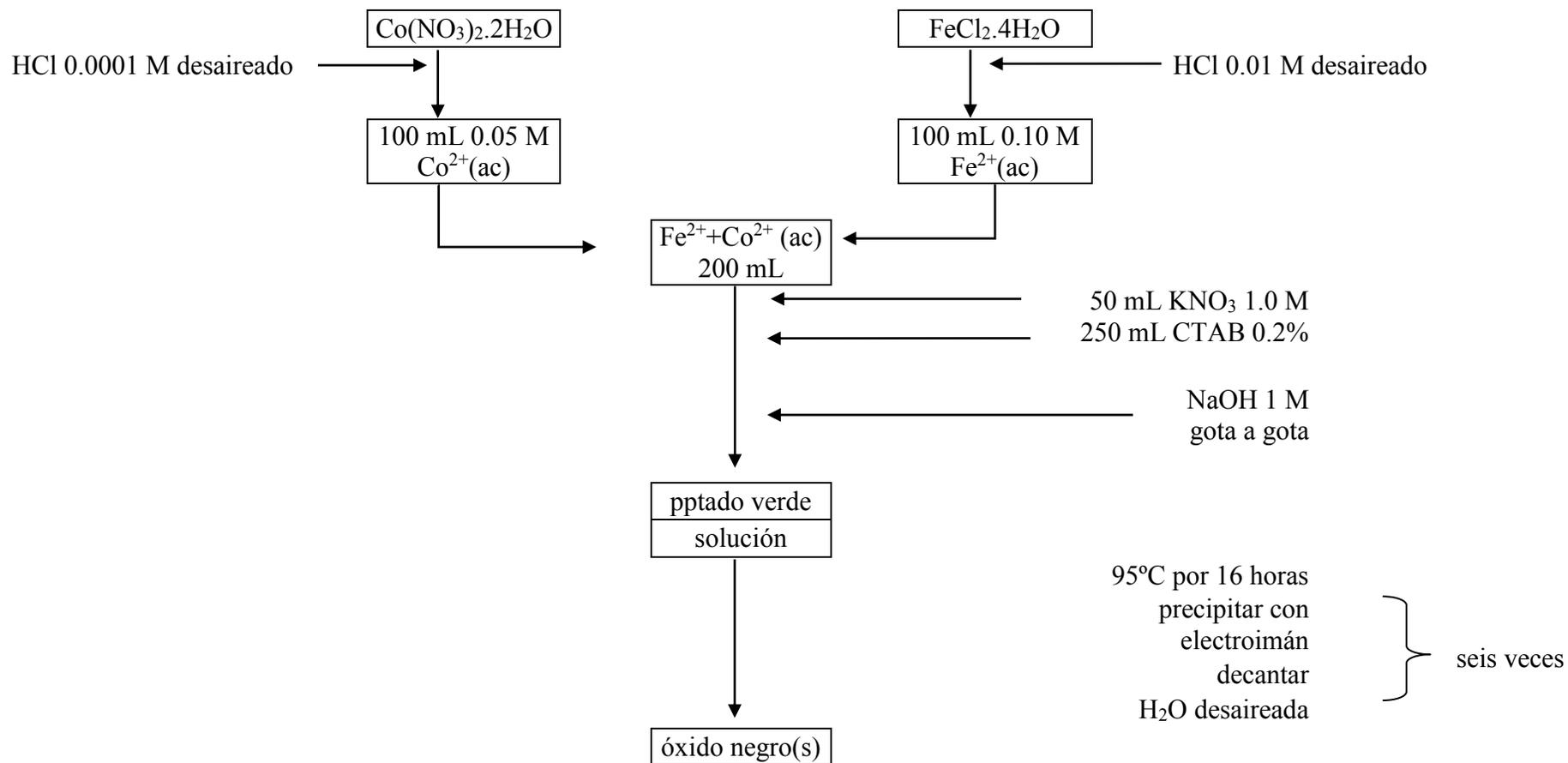


Figura 3.1: diagrama de proceso para la obtención de las nanopartículas de ferrita de cobalto

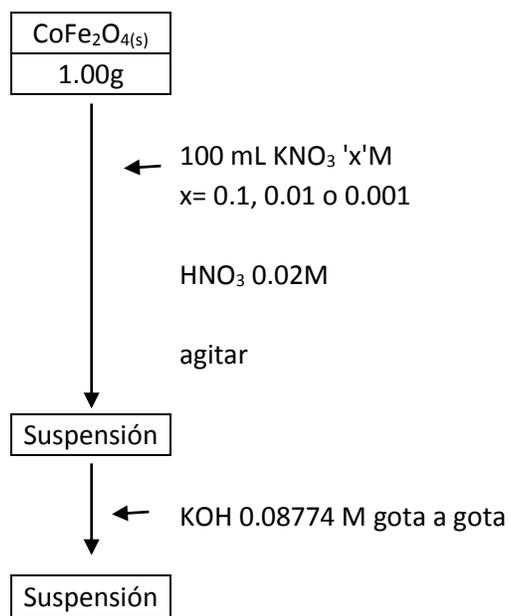


Figura 3.2: esquema e la titulación potenciométrica según DJL

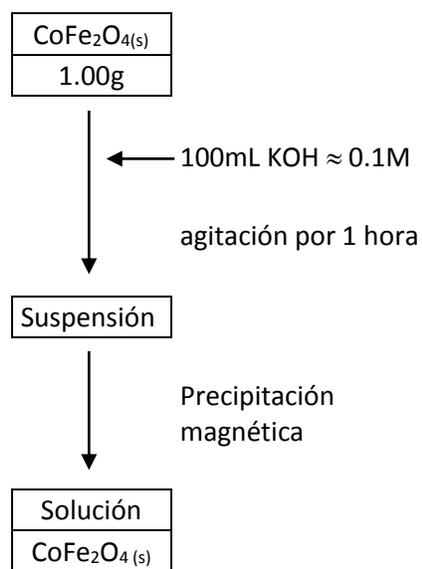


Figura 3.3: método de la adición

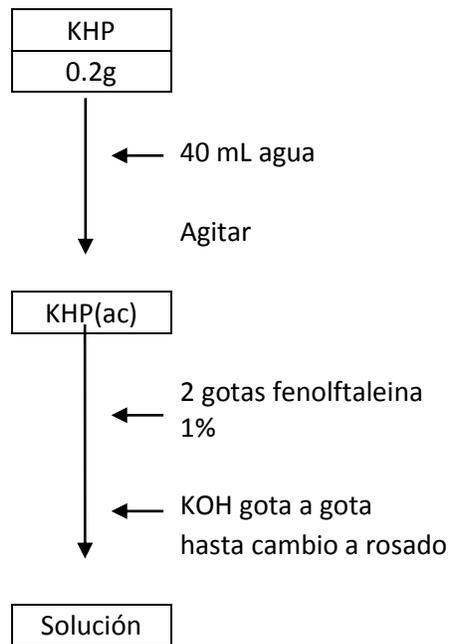


Figura 3.4: determinación de la concentración de OH^- para el método de la adición

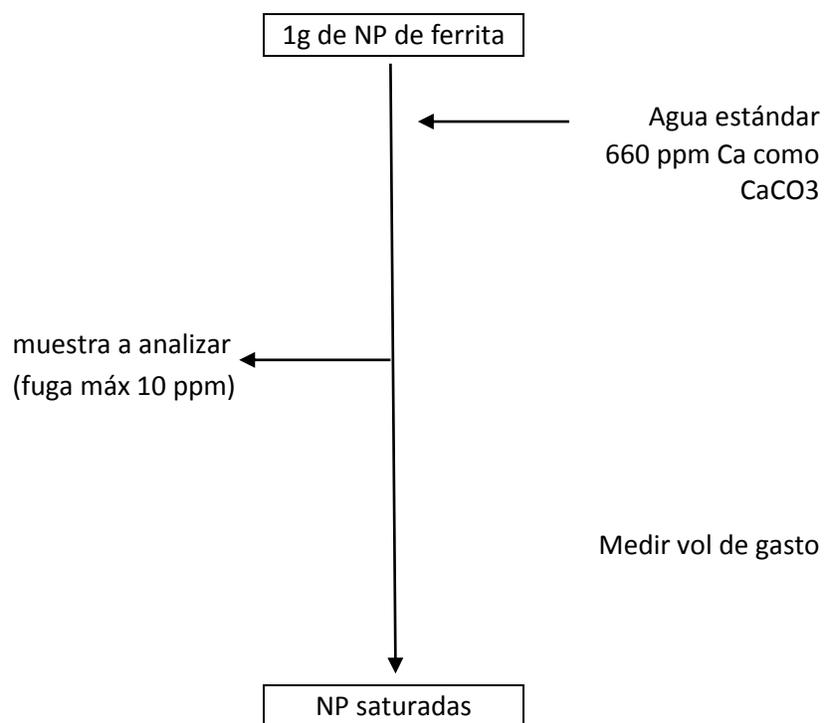


Figura 3.5: evaluación de la capacidad de intercambio de las nanopartículas de ferrita de cobalto

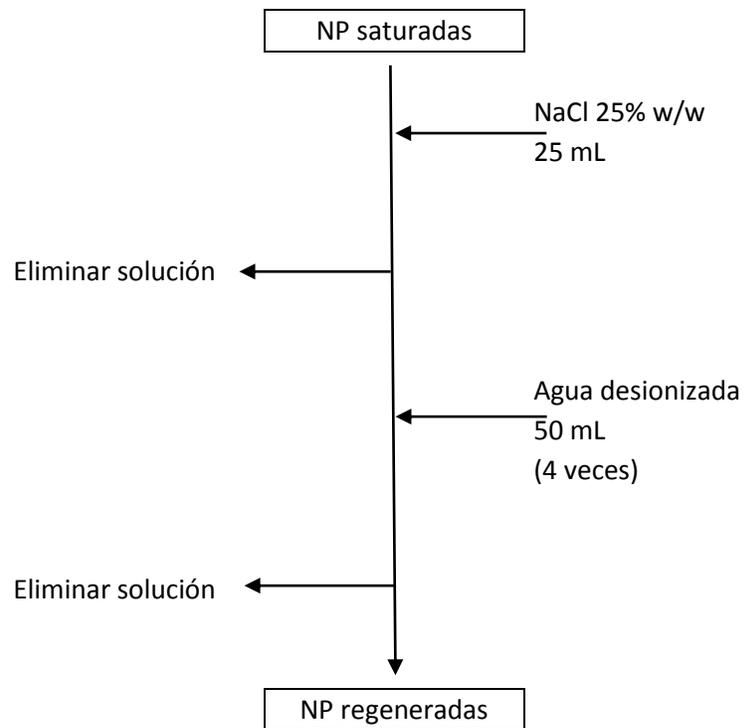


Figura 3.6: regeneración de las nanopartículas y proceso de lavado

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 OBTENCIÓN DE LA FERRITA DE COBALTO:

El proceso sol gel, como se indicó en el capítulo 1, provee de rutas para la obtención de materiales, según los requerimientos de la aplicación. Comparado con el método de la coprecipitación, en el cual se utilizarían sales de Fe(III) y Co(II), en el presente trabajo se trabajaron con precursores de Fe(II) y Co(II).

Al asegurar la precipitación casi simultánea de ambos iones, se forma un sólido conocido como *green rust*. Éste posee una estructura de hidróxido doble laminar, y es de color verde debido a la inevitable contaminación con Fe(III) producida por la oxidación no controlada de parte de las sales de Fe(II). Aunque esta oxidación no se puede eliminar al 100%, se puede minimizar trabajando en atmósfera de nitrógeno en un equipo especial conocido como *glovebox*, que consiste en una caja hermética donde se puede eliminar el aire dentro usando bombas de vacío e introducir nitrógeno.

Debido a que la precipitación se lleva a cabo por parte de ambos iones a pH entre 7-8, se asegura que ambos se incorporen a la estructura sólida, lo cual hará que en el posterior proceso térmico de descomposición, ambos sean introducidos simultáneamente a la ferrita, asegurando la producción de un óxido mixto y no una mezcla de los óxidos puros de ambos.

Ya que el proceso de oxidación del Fe(II) por el O₂ no es controlable, se debe buscar un agente oxidante que sea capaz de convertir selectivamente el Fe(II) a Fe(III), sin oxidar al Co(II). El uso de un agente oxidante suave a temperatura ambiente, traería consigo tiempos prolongados de reacción, lo cual no es deseable. Si se calienta el sistema a una temperatura menor a la de ebullición del agua, se puede conseguir aumentar la velocidad con la cual el oxidante actúa, además de favorecer el proceso de ‘Envejecimiento de Ostwald’, por el cual, las partículas más pequeñas que se forman se

redisuelven y se reprecipitan sobre las más grandes, aumentando así el tamaño medio de partícula, pero conllevando a una función de distribución de tamaños más homogénea. El tiempo que se debe utilizar para que este proceso se realice es de varias horas.

El agente oxidante elegido fue el ión nitrato. Este es un oxidante suave a pH básico (11 fue el pH de obtención de la ferrita), que se descompone en atmósfera anaerobia para formar nitrito [27]

La transformación entre la fase *green rust* y la ferrita logra la formación de nanopartículas homogéneas, estabilizadas estéricamente por el surfactante (CTAB) utilizado en el proceso, tal como se discutirá en la siguiente sección

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FERRITA DE COBALTO:

La ferrita de cobalto nanoparticulada se obtuvo por el método descrito en [6,52]. Su proceso de caracterización estructural y morfológico incluyó las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de electrones (ED) [6]

Para el microscopio electrónico y la difracción de electrones, no fue necesario secar la muestra ni realizar ningún tratamiento previo para el análisis. Bastaba con colocar una pequeña cantidad del coloide formado en el portamuestras y dejar secar en desecador. Para el caso de la espectroscopía FTIR, se tuvo que precipitar la muestra con un electroimán y lavarla hasta eliminar los cloruros presentes.

Los resultados de los métodos de caracterización del sólido obtenido se muestran a continuación:

4.2.1 ED:

Los patrones de difracción de electrones muestran una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), lo cual está de acuerdo con la estructura de la ferrita de cobalto, que posee un arreglo FCC de átomos de oxígeno en los cuales, la mitad de los huecos octaédricos están ocupadas por el ión Co(II) y los huecos tetraédricos y la otra mitad de los huecos octaédricos están ocupados por el ión Fe(III). El patrón de difracción de electrones, con la respectiva determinación de los planos de difracción, se muestra a continuación ^[53-54]:

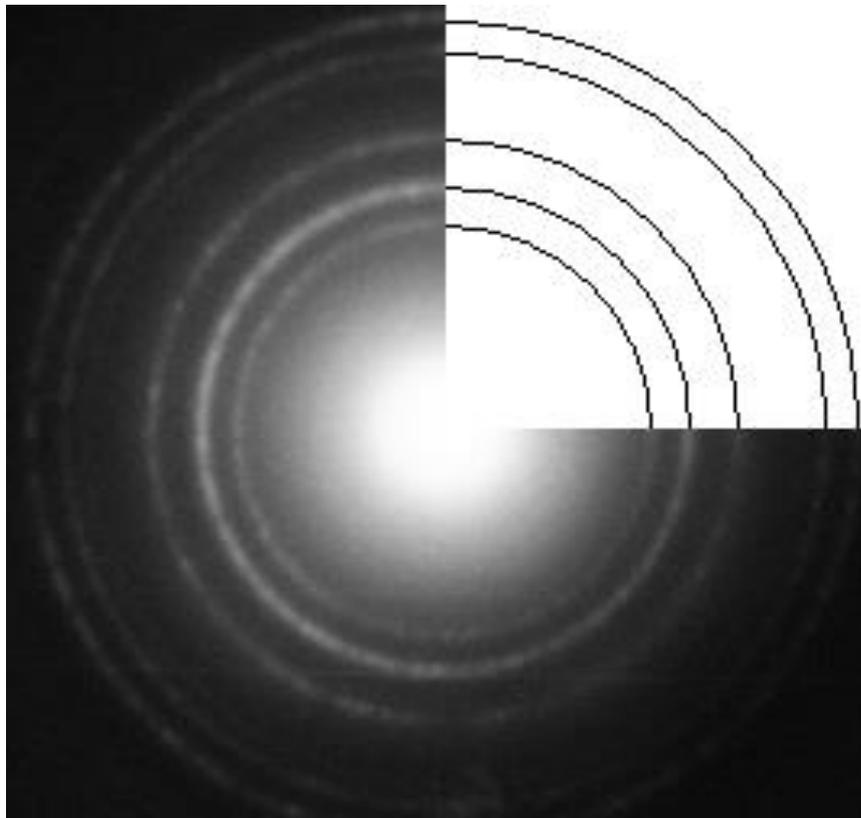


Figura 4.1: patrón de difracción de electrones para la ferrita de cobalto sintetizada.

Las distancias interplanares calculadas con el programa ‘Difraction’ se resumen en la siguiente tabla de doble entrada, la cual se compara con la tabla de resultados teóricos para una estructura FCC:

Tabla 4.1: Relación entre las distancias interplanares obtenidas a partir del conteo de pixeles con el programa 'Difracción'.

Pixeles	64	72	105	118	128	144
64	1.00	1.13	1.64	1.84	2.00	2.25
72	0.89	1.00	1.46	1.64	1.78	2.00
105	0.61	0.69	1.00	1.12	1.22	1.37
118	0.54	0.61	0.89	1.00	1.08	1.22
128	0.50	0.56	0.82	0.92	1.00	1.13

Tabla 4.2: Relación entre las distancias interplanares teóricas obtenidas para una estructura teórica FCC.

h k l	111	200	220	311	222	400
111	1	1.15	1.63	1.91	2	2.31
200	0.87	1	1.41	1.66	1.73	2
220	0.61	0.71	1	1.17	1.22	1.41
311	0.52	0.6	0.85	1	1.04	1.21
222	0.5	0.58	0.82	0.96	1	1.15

Los resultados tabulados confirman que el patrón de difracción corresponde a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). Las asignaciones de los índices de Miller para cada uno de las circunferencias concéntricas simuladas mostradas en la figura 4.1 son: [111], [200], [220], [311] y [222].

Cabe resaltar que se usó la técnica de difracción de electrones en vez de la de rayos X (XRD) debido a que los electrones son mucho más resolutivos cuando se trata de estudiar nanopartículas de tamaños muy pequeños: la condición de difracción exige que la longitud de onda incidente sea mucho mayor que la distancia característica del material.

Los rayos X poseen longitudes de onda del orden de los Å, en tanto que los electrones acelerados con centenas de kV poseen longitudes de onda asociadas 10-100 veces menores^[53]. Cuando se analizan por DRX partículas muy pequeñas (hasta una decena de nanómetros), se observan picos anchos, debido a que el ancho de los picos a la mitad de la altura es inversamente proporcional al tamaño de dichas partículas, como se establece según la ecuación de Scherer^[53]. Debido a que los electrones poseen longitudes de onda asociadas más pequeñas (1 a 2 órdenes de magnitud menores), se puede analizar mejor la estructura de esta forma.

4.2.2 FTIR:

La técnica FTIR muestra un pico a 598 cm^{-1} para la ferrita de cobalto sintetizada, correspondiente a la banda asignada a la vibración Fe-O-Co en la ferrita de cobalto ^[23,55-56] (que se encuentra entre $600\text{-}590\text{ cm}^{-1}$, en este caso: 598 cm^{-1}). No se muestra diferencia sustancial entre este espectro y el de una muestra sintetizada sin surfactante, lo que muestra que el CTAB usado en el proceso de síntesis se elimina en el proceso de lavado.

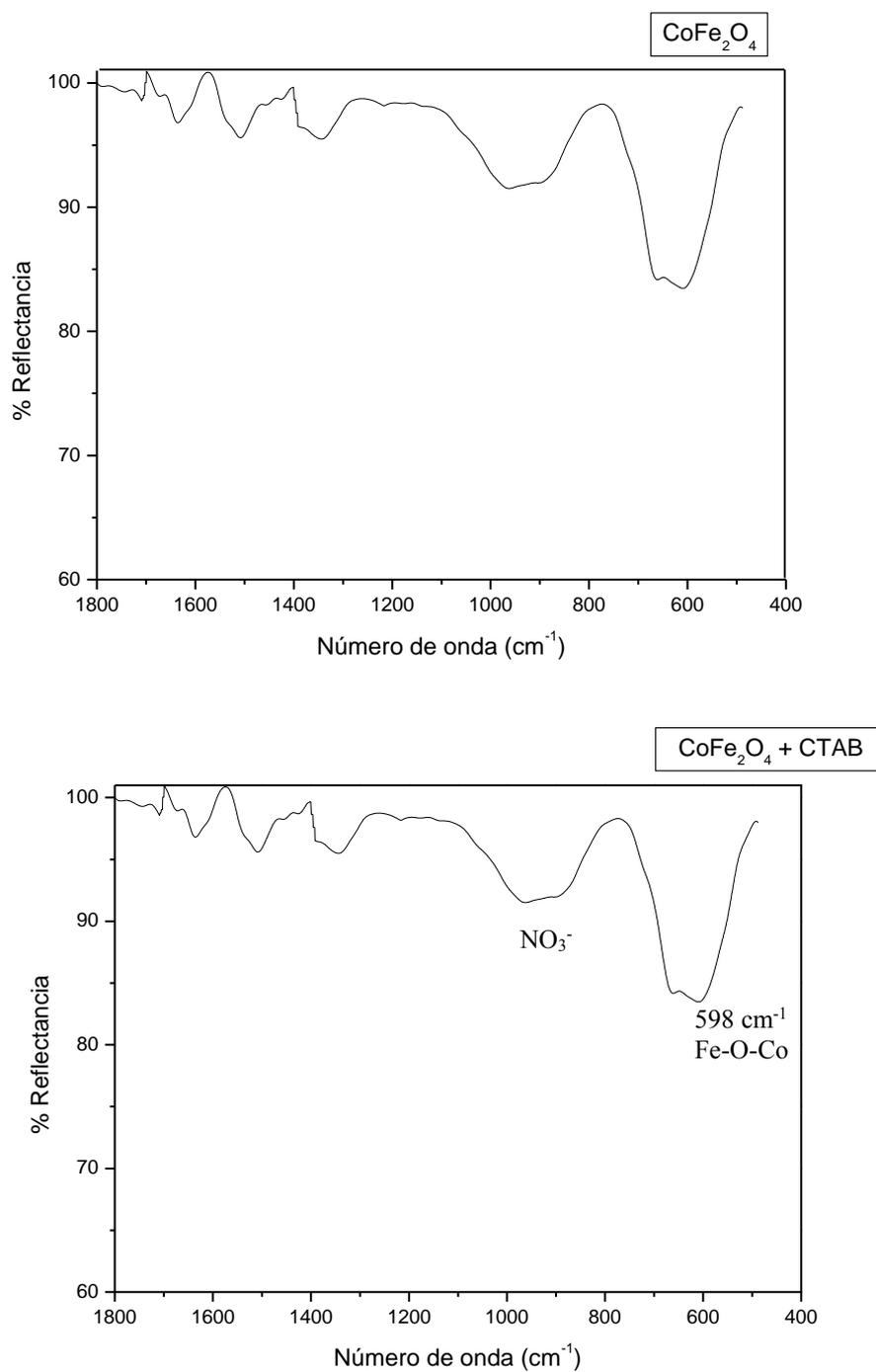


Figura 4.2: Espectros FTIR de las muestras de CoFe₂O₄ sintetizada en ausencia y presencia de CTAB como surfactante

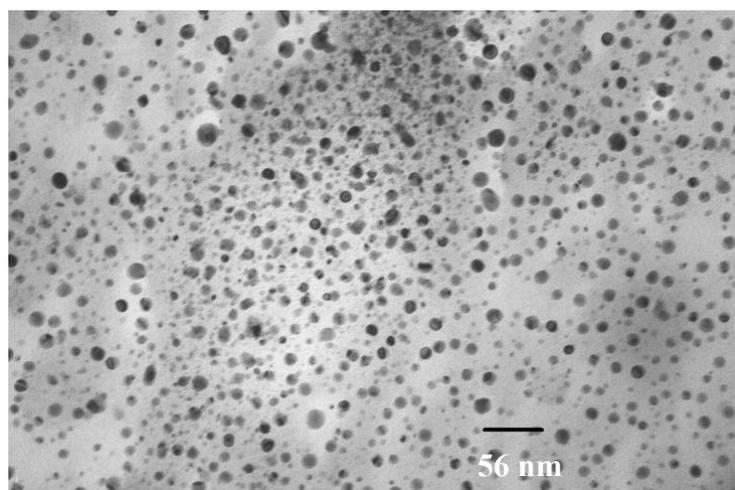
Los picos correspondientes al nitrato que se obtienen del espectro FTIR, después de lavado, muestran que éste no se elimina completamente de la partícula. Cabe resaltar

que no se realizó ningún proceso térmico luego el lavado, con lo cual si se aseguraría la eliminación de éstos, pero podrían darse reacciones de sinterización y crecimiento de partícula, sobre todo debido al tamaño nanométrico al cual se está trabajando.

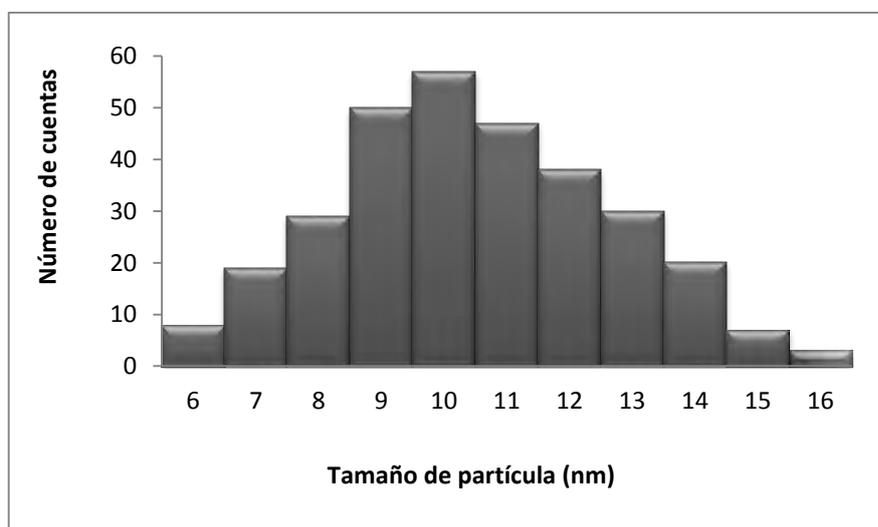
La eliminación del surfactante luego del lavado es un proceso deseable si es que se quieren realizar estudios de propiedades superficiales. En trabajos anteriores [6,52], se ha demostrado que si se usa otro tipo de surfactante (como el oleato de sodio o potasio), es posible obtener una complejación superficial selectiva, y que por lavado exhaustivo con agua, el surfactante no se elimina. Si bien el tamaño de partícula es más pequeño y la distribución de tamaños es más homogénea, el hecho de tener el surfactante unido a la superficie de la partícula impide que el estudio de las propiedades como el PZC o los fenómenos de adsorción reflejen la realidad de la partícula, ya que esto limita la cantidad de sitios superficiales activos, compitiendo por ellos con los demás iones presentes en el medio. Además, las colas de las moléculas el surfactante unidas a la superficie de la partícula dificultan el proceso de transferencia iónica través de la doble capa eléctrica, aumentando los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio químico

4.2.3 TEM:

La micrografía TEM muestra una monodispersión de tamaños de partícula, presentándose un tamaño promedio de 10.5 nm de diámetro con una desviación estándar de 2.2 nm, según se muestra en las siguientes figuras:



(a)



(b)

	Valor (nm)
\bar{x}	10.5
σ	2.2

(c)

Figura 4.3: resultados de la micrografía TEM: a) foto TEM mostrando la escala respectiva (Magnificación = 176 400 aumentos), b) distribución de tamaños de partícula, c) estadísticos medios para la distribución dada en (b)

Aquí se pone de manifiesto el rol crucial del surfactante: producir una distribución monodispersa de partículas con un tamaño medio pequeño. Si no se usa un surfactante, se pueden obtener partículas como las que se muestran a continuación, obtenidas bajo las mismas condiciones de síntesis referidas en la figura 3.1, pero usando agua desionizada en vez de la solución de CTAB

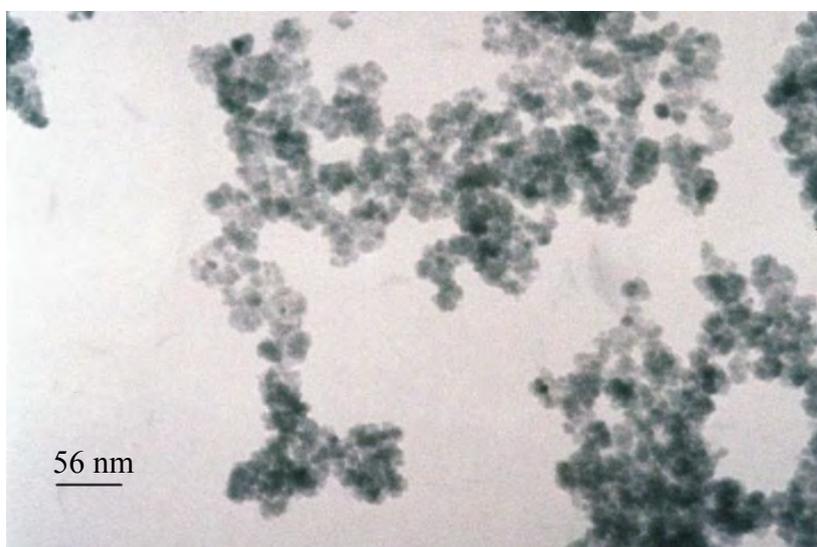


Figura 4.4: micrografía TEM de una muestra de ferrita de cobalto obtenida bajo las mismas condiciones de síntesis que la descrita en la figura 4.3, pero sin usar surfactante en el proceso

Como se puede observar, dichas partículas son de mayor tamaño y se encuentran aglomeradas, dificultando el proceso de obtener datos estadísticos medidos a través de la foto. Además, el hecho de ser magnéticas, hace que si no se tiene un buen control estérico (descrito en el capítulo 1), dichas partículas puedan acercarse lo suficiente como para que las fuerzas magnéticas atractivas las mantengan unidas y la coagulación por floculación se produzca de forma irreversible.

El surfactante no sólo evita que se produzca la coagulación irreversible del coloide formado, sino también controla el crecimiento cristalino del sólido. Conforme se va construyendo la fase sólida por crecimiento de los núcleos, el surfactante interactúa con la superficie de la partícula por atracción electrostática (como en el caso del CTAB) o por enlaces químicos coordinados (como en el caso de los oleatos). Si bien la primera es más débil que la segunda, no sólo por la naturaleza del enlace sino también por la selectividad que posee, ambas son suficientes para bloquear las posiciones de crecimiento preferencial del sólido, haciendo que se trunque su tamaño en un valor pequeño. Mientras más fuertes sean dichas interacciones, menor será el tamaño de partícula y más difícil será eliminar el surfactante de la superficie del sólido.

4.3 DETERMINACIÓN DEL PZC:

Como ya se mencionó en los capítulos anteriores, para determinar el PZC se debe realizar una titulación potenciométrica. Dicha titulación ácido-base se realizó con 3 fuerzas iónicas diferentes usando KNO_3 . Los resultados de dichos procesos se resumen en las siguientes tablas:

Tabla 4.3: resultados de la titulación ácido-base en la determinación del PZC con diferentes fuerzas iónicas de KNO_3

I = 0.01 M		I = 0.001 M	
VKOH 0.08774 M (mL)	pH	VKOH 0.08774 M (mL)	pH
0.00	2.67	0.00	2.80
0.25	2.70	0.25	2.82
0.55	2.75	0.75	2.86
0.85	2.82	1.25	2.93
1.25	2.92	1.75	3.01
1.75	3.16	2.25	3.14
2.05	3.42	2.95	3.47
2.30	3.90	3.40	4.13
2.50	4.86	3.70	5.60
2.70	5.60	3.90	6.38
2.85	6.27	4.05	7.03
3.00	6.93	4.25	7.65
3.30	7.97	4.50	8.74
3.60	9.01	4.85	9.61
3.90	9.65	5.20	10.08
4.30	10.08	5.65	10.38
		6.00	10.50

I = 0.1 M	
VKOH 0.08774 M (mL)	pH
0.00	3.89
0.75	4.21
1.75	4.82
2.35	6.5
2.50	7.7
2.75	8.04
2.95	8.62
3.30	9.41
3.55	10.26
3.90	10.83

En todos los casos se agregó la misma cantidad de HNO_3 (dando una concentración de $4.0 \times 10^{-4} \text{M}$) para llevar al medio a un pH ácido para la titulación, y 1g de la ferrita de cobalto. La concentración de KOH usada fue 0.08774 M (determinada por titulación colorimétrica con biftalato de potasio). No todas las titulaciones requieren la misma cantidad de datos debido a que a mayor fuerza iónica el equilibrio se establece más rápidamente y los puntos pueden estar más espaciados sin cometer un error significativo al momento de realizar los cálculos. La gráfica que muestra el comportamiento del sistema para las tres fuerzas iónicas se muestra a continuación:

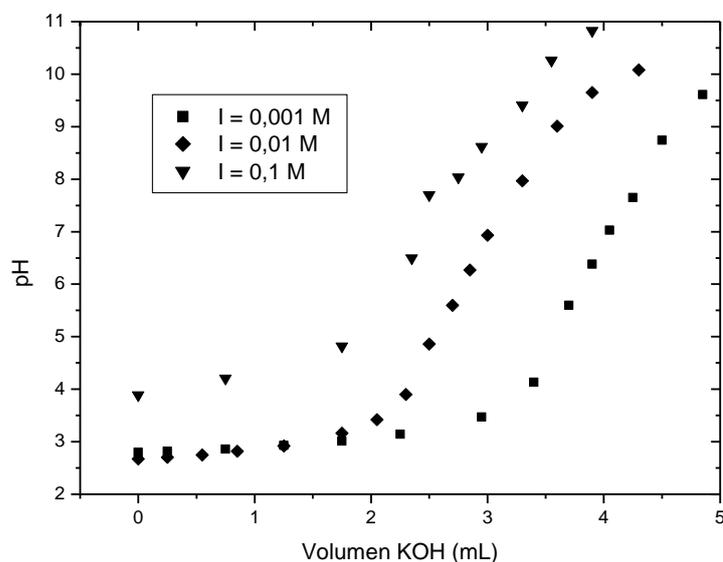


Figura 4.4: gráfico del pH vs el volumen de base agregado a diferentes fuerzas iónicas (KNO_3)

Para calcular los moles de KOH que se han gastado en modificar la superficie del sólido, hay que restar de la contribución total del KOH utilizado, la parte que corresponde a la titulación del ácido agregado al sistema. Para esto, o se determina de manera experimental con una curva de titulación potenciométrica sin partículas (como blanco), o se calcula de manera teórica. Como se trata de una titulación entre un ácido fuerte y una base fuerte, los resultados teóricos se aproximan bien a los experimentales. Además

debido a la baja concentración de ácido y a que la base está mucho más concentrada, sería experimentalmente complicada la titulación directa en el sistema del blanco.

Antes del punto de equivalencia ($\text{pH} < 7$), la ecuación que define el pH se obtiene restando los moles de ácido con los moles de base agregados, según:

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{4 \times 10^{-4} - \text{moles KOH}}{100 \times 10^{-3}} \right]$$

$$\text{moles KOH} = [\text{KOH}] V$$

Donde V es el volumen (en mL) agregado de KOH sobre los 100 mL de la solución de KNO_3 que contenía a las partículas del óxido. Reordenando los términos, se obtiene:

$$\text{moles KOH} = 4 \times 10^{-4} - 0.1 \times 10^{-\text{pH}}$$

Después del punto de equivalencia, el comportamiento de la curva obedece al exceso de base agregado, por lo tanto:

$$\text{pH} = 14 + \log \left[\frac{\text{moles exceso KOH}}{100 \times 10^{-3}} \right]$$

Reordenando:

$$\text{moles KOH} = 0.1 \times 10^{\text{pH} - 14}$$

La resta que se tiene que hacer no es en función de los moles agregados, sino en función del pH: para cada pH hay que restar los moles agregados de base con los moles dados por las fórmulas anteriores, y como se trata del agregado de iones OH^- , esta resta irá con signo negativo. Los datos resultantes, junto con su respectiva gráfica, se muestran a continuación:

Tabla 4.4: Determinación del número de moles consumidos por las partículas

I = 0.1 M			
pH	moles KOH agregados	moles KOH consumidos	Diferencia
3.89	0.000E+00	3.871E-04	3.871E-04
4.21	6.581E-05	3.938E-04	3.280E-04
4.82	1.535E-04	3.985E-04	2.449E-04
6.5	2.062E-04	4.000E-04	1.938E-04
7.7	2.194E-04	5.012E-08	-2.193E-04
8.04	2.413E-04	1.096E-07	-2.412E-04
8.62	2.588E-04	4.169E-07	-2.584E-04
9.41	2.895E-04	2.570E-06	-2.870E-04
10.26	3.115E-04	1.820E-05	-2.933E-04
10.83	3.422E-04	6.761E-05	-2.746E-04

I = 0.01 M			
pH	moles KOH agregados	moles KOH consumidos	Diferencia
2.67	0.000E+00	1.862E-04	1.862E-04
2.70	2.194E-05	2.005E-04	1.785E-04
2.75	4.826E-05	2.222E-04	1.739E-04
2.82	7.458E-05	2.486E-04	1.741E-04
2.92	1.097E-04	2.798E-04	1.701E-04
3.16	1.535E-04	3.308E-04	1.773E-04
3.42	1.799E-04	3.620E-04	1.821E-04
3.90	2.018E-04	3.874E-04	1.856E-04
4.86	2.194E-04	3.986E-04	1.793E-04
5.60	2.369E-04	3.997E-04	1.629E-04
6.27	2.501E-04	3.999E-04	1.499E-04
6.93	2.632E-04	4.000E-04	1.368E-04
7.97	2.895E-04	9.333E-08	-2.894E-04
9.01	3.159E-04	1.023E-06	-3.148E-04
9.65	3.422E-04	4.467E-06	-3.377E-04
10.08	3.773E-04	1.202E-05	-3.653E-04

pH	I = 0.001 M		
	moles KOH agregados	moles KOH consumidos	Diferencia
2.80	0.000E+00	2.415E-04	2.415E-04
2.82	2.194E-05	2.486E-04	2.267E-04
2.86	6.581E-05	2.620E-04	1.962E-04
2.93	1.097E-04	2.825E-04	1.728E-04
3.01	1.535E-04	3.023E-04	1.487E-04
3.14	1.974E-04	3.276E-04	1.301E-04
3.47	2.588E-04	3.661E-04	1.073E-04
4.13	2.983E-04	3.926E-04	9.427E-05
5.60	3.246E-04	3.997E-04	7.511E-05
6.38	3.422E-04	4.000E-04	5.777E-05
7.03	3.553E-04	4.000E-04	4.464E-05
7.65	3.729E-04	4.467E-08	-3.729E-04
8.74	3.948E-04	5.495E-07	-3.943E-04
9.61	4.255E-04	4.074E-06	-4.215E-04
10.08	4.562E-04	1.202E-05	-4.442E-04
10.38	4.957E-04	2.399E-05	-4.717E-04
10.50	5.264E-04	3.162E-05	-4.948E-04

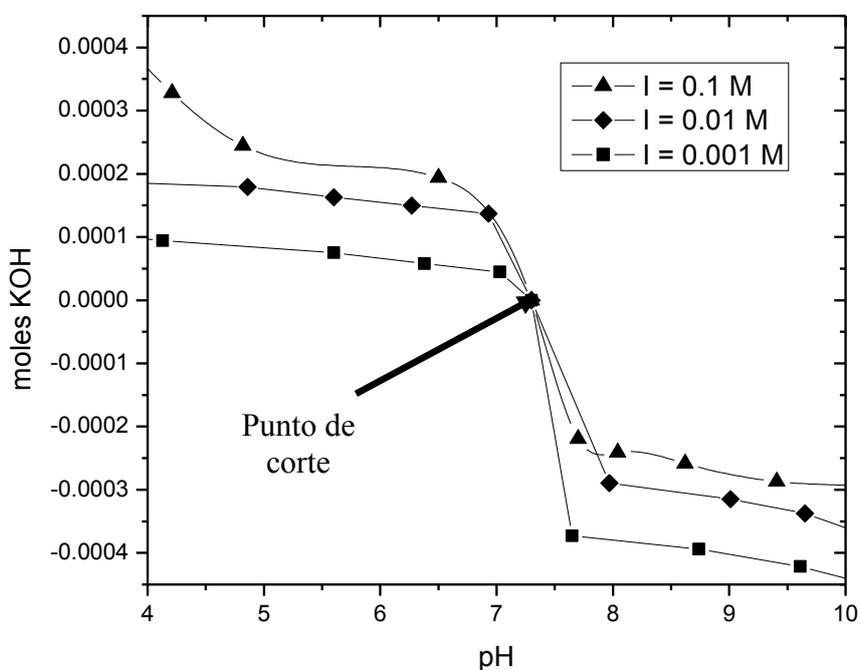


Figura 4.5: Moles de KOH consumidos en la superficie de la partícula vs pH a diferentes fuerzas iónicas (KNO_3)

El signo negativo indica un cambio en la carga de la superficie y no debe interpretarse como un ‘gasto negativo’. Antes del PZC la partícula presenta carga positiva, mientras que después posee carga negativa.

Este resultado (los moles de base consumidos por la superficie del sólido) se debe de multiplicar por la constante de Faraday y dividir por el área superficial del sólido, para dar como resultado una curva que representará la carga superficial como función del pH. Si se sigue el modelo de DJL, se verá que el área superficial está expresada como cm^2/L . Para una distribución uniforme de partículas esféricas como las que se obtuvieron en este trabajo, de aproximadamente 10.5 nm de diámetro, la relación Área/Volumen se puede determinar de manera geométrica:

$$\frac{\text{Área}}{\text{Volumen}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

Donde ‘d’ es el diámetro de la partícula. Para este tipo de partículas de tamaño muy pequeño (con radios del orden de los 5nm), hablar de microporos, que son del orden de los 2nm, no es significativo en la mayoría de los casos, por lo cual se puede hacer coincidir el área superficial con el área geométrica. Para las partículas estudiadas, reemplazando el valor del radio medio de la distribución (10.5 nm) en la fórmula anterior, el valor del área superficial resulta $5.71 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{L}$.

Por lo tanto, calculando la carga superficial con estas consideraciones se obtienen las siguientes tablas:

Tabla 4.5: Carga superficial como función del pH para las tres fuerzas iónicas estudiadas (KNO₃)

I = 0.1 M

pH	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
3.89	6.54
4.21	5.54
4.82	4.14
6.5	3.27
7.7	-3.71
8.04	-4.08
8.62	-4.37
9.41	-4.85
10.26	-4.96
10.83	-4.64

I = 0.01 M

pH	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
2.67	3.15
2.70	3.02
2.75	2.94
2.82	2.94
2.92	2.87
3.16	3.00
3.42	3.08
3.90	3.14
4.86	3.03
5.60	2.75
6.27	2.53
6.93	2.31
7.97	-4.89
9.01	-5.32
9.65	-5.71
10.08	-6.17

I = 0.001 M

pH	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
2.80	4.08
2.82	3.83
2.86	3.32
2.93	2.92
3.01	2.51
3.14	2.20
3.47	1.81
4.13	1.59
5.60	1.27
6.38	0.98
7.03	0.75
7.65	-6.30
8.74	-6.66
9.61	-7.12
10.08	-7.51
10.38	-7.97
10.50	-8.36

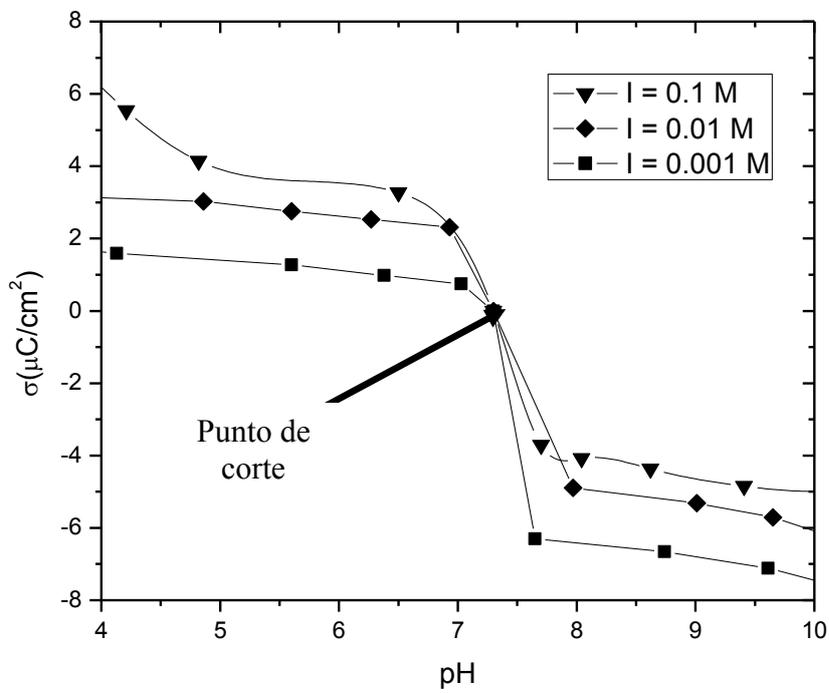


Figura 4.6: Carga superficial de las partículas ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) vs el pH a diferentes fuerzas iónicas (KNO_3)

Con esta gráfica se aprecia que las 3 curvas se cortan aproximadamente a pH 7.3 en el cero de carga superficial. Debido a que no hay carga superficial en el PZC, la influencia de los electrolitos en el medio es nula en este punto, por lo cual este valor de corte de las curvas coincide con el PZC de la ferrita de cobalto. En otros trabajos, se han reportado valores que van desde 6.5 hasta 8 [9], dependiendo del método utilizado para su medición. Los resultados de las cargas superficiales caen dentro de los valores esperados para óxidos similares (por ejemplo la magnetita: Fe_3O_4) reportados por Regazzoni y otros [9]

4.4 DETERMINACIÓN DE N_s :

Para el número de sitios superficiales se usó el método de la adición, en el cual se suspendió 1g de la ferrita de cobalto en una solución básica (KOH) y se dejó estabilizar. Luego se determinó el contenido de KOH en el sistema por titulación volumétrica con biftalato de potasio ($\bar{M} = 204.22 \text{ g/mol}$). Los resultados obtenidos se resumen a continuación:

Tabla 4.6: masas de KHP y volúmenes de gasto en las titulaciones para determinar el número de sitios superficiales

KOH solo

m KHP (g)	V gasto (mL)
0.2172	12.1
0.2159	12.0

KOH + 1g de oxido

m KHP (g)	V gasto (mL)
0.2028	11.5
0.2025	11.5

Los resultados del cálculo de las concentraciones de KOH en las muestras se resumen a continuación:

Tabla 4.7: concentraciones de KOH resultantes de la titulación ácido-base

	[KOH] (M)
KOH solo	8.800E-02
KOH + 1g de oxido	8.629E-02

La diferencia entre el valor de la concentración de KOH con y sin partículas se debe a que dichas partículas lo han adsorbido y por lo tanto, disminuido su concentración en el *bulk* de la solución. Esta diferencia se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.8: cantidad de KOH adsorbido por las partículas a 2 concentraciones de dicha base

	[KOH] adsorbido
[KOH] = 8.800E-02	1.712E-03

El número de sitios superficiales como resultado de este proceso de adición se determina como la cantidad de iones OH⁻ adsorbidos por nm² del material. Asumiendo que la ferrita de cobalto posee una densidad similar a la de la magnetita (5.2 g/cm³^[57]), ya que poseen la misma estructura y el Co(II) posee una masa y radio similares al Fe(II), se tiene que el número de sitios superficiales obtenidos por el proceso de adición es de 9.3 sitios nm⁻². Este resultado concuerda con los valores reportados en la literatura, cuyos valores oscilan entre los 5 a los 16 sitios nm⁻² para la mayoría de los óxidos^[9].

Si bien el área de la nanopartículas es elevada en comparación de los materiales macro y microscópicos, el N_s depende básicamente de la naturaleza del óxido y del

método de síntesis utilizado y en menor medida del área que posean. La tendencia elevada hacia la adsorción que poseen las nanopartículas se debe a que multiplicando el N_s por el área que poseen las nanopartículas, se obtienen números grandes de sitios totales capaces de producir adsorción.

El uso de ésta técnica frente a las clásicas isothermas de adsorción (por ejemplo BET) radica en que en el presente trabajo se quiso determinar la cantidad de sitios que se encuentran disponible para producir la adsorción de iones en medio acuoso a temperatura ambiente, y no los sitios totales disponibles para la fisisorción de gases a temperaturas del nitrógeno líquido. Además, el área superficial medida por isothermas de adsorción no corresponde con la cantidad de sitios disponibles (por unidad de área) para la adsorción de iones, ya que a temperaturas muy bajas, todos los sitios pueden adsorber al gas, pero no todos pueden generar una interacción electrostática/química para adsorber iones

4.5 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO:

La capacidad de intercambio iónica, como ya se definió anteriormente, es la cantidad de agua estándar ($[Ca^{+2}] = 660$ ppm como $CaCO_3$, $pH=8.3$) que un material es capaz de procesar antes de producir una fuga de iones Ca^{+2} de 10 ppm expresado como $CaCO_3$. Esto se monitorea periódicamente tomando un volumen de 10 mL del agua que sale de la resina y agregándole 1mL de solución estándar de EDTA 0.001M. En tanto la $[Ca^{+2}]$ esté por debajo de 10 ppm, el agregado de negro de eriocromo T (NET) a pH 10 (controlado por el agregado de buffer NH_3-NH_4Cl) el color de la solución se mantiene azul. Cuando se observan cambios en la coloración, se procede a titular las muestras de 10 mL con la solución estándar de EDTA hasta obtener la fuga de 10 ppm de Ca expresado como $CaCO_3$.

Comúnmente, las resinas intercambiadoras iónicas comerciales poseen una capacidad de intercambio iónico de 3.5 – 4.0 L por cada 25 mL de resina húmeda (se dice que debe estar húmeda, ya que este volumen se mide luego de producir el hinchamiento o *swelling* que se debe producir para que la resina este operativa), y se mantienen en actividad hasta que su capacidad de intercambio cae hasta un 75% de su valor inicial, luego de lo cual se cambian por otra nueva. A continuación se muestra una curva típica para una resina (Sybron-IONAC) obtenida en el laboratorio:

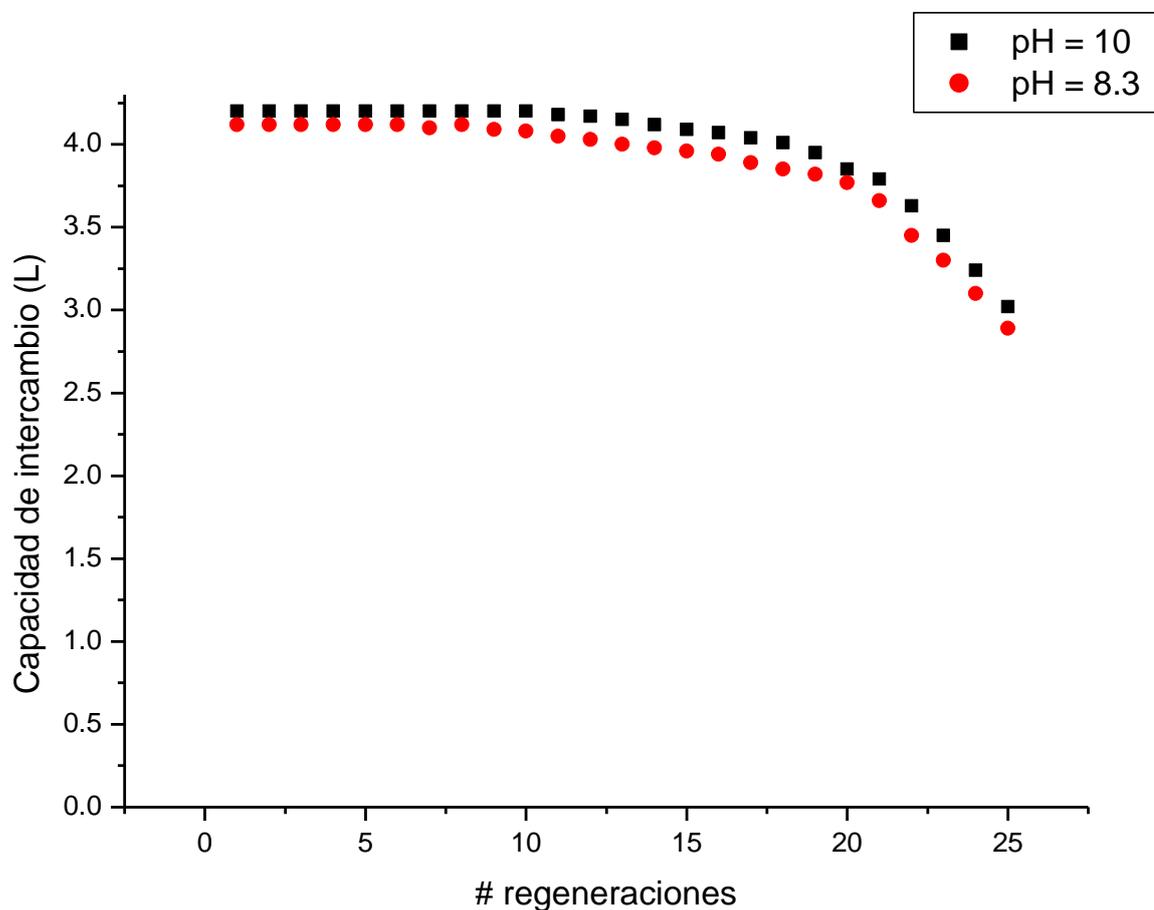


Figura 4.7: capacidad de intercambio de 25 mL de resina, como función del número de procesos de regenerado con NaCl a pH 8.3 y 10

Los resultados que se obtuvieron con la ferrita de cobalto, se muestran a continuación, considerando un gramo del sólido en el análisis a pH 8.3:

Tabla 4.9: capacidad de intercambio de 1 g de la ferrita de cobalto, como función del número de procesos de regenerado con NaCl a pH 8.3. Se muestra con (*) el 75% del valor inicial, donde se debería cambiar el material por uno nuevo

# regeneración	Capacidad de intercambio (L)
0	2.86
1	2.86
2	2.84
3	2.85
4	2.83
5	2.80
6	2.71
7	2.56
8	2.34
9	2.05 (*)
10	1.65

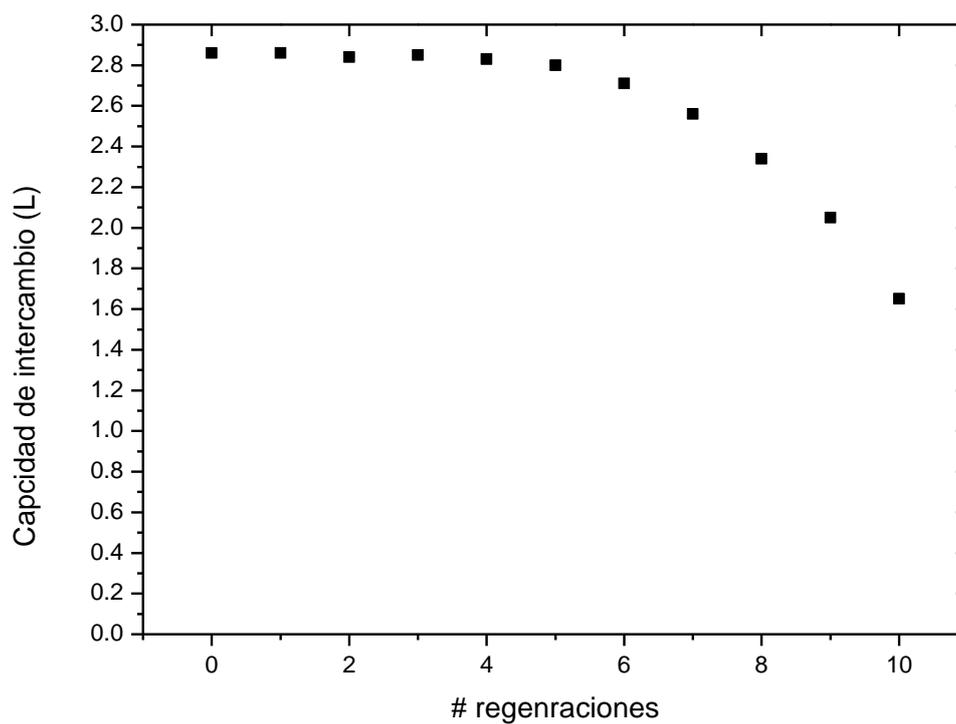


Figura 4.8: capacidad de intercambio de 1 g de la ferrita de cobalto, como función del número de procesos de regenerado con NaCl a pH 8.3

Debido a que éste valor de pH = 8.3 del agua estándar está muy cerca del valor del PZC de la ferrita, se realizó otra prueba con la misma concentración del ión Ca^{+2} del agua estándar pero a pH 10. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4.10: capacidad de intercambio de 1 g de la ferrita de cobalto, como función del número de procesos de regenerado con NaCl a pH 10. Se muestra con (*) el 75% del valor inicial, donde se debería cambiar el material por uno nuevo

# regeneración	Capacidad de intercambio (L)
0	4.20
1	4.20
2	4.18
3	4.19
4	4.20
5	4.15
6	4.11
7	3.97
8	3.81
9	3.54
10	3.29 (*)

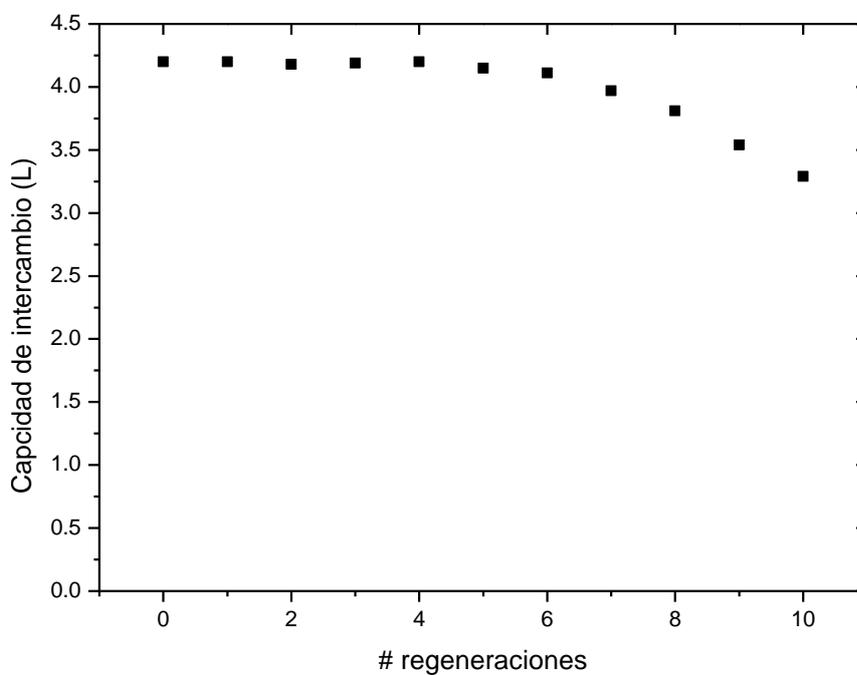


Figura 4.9: capacidad de intercambio de 1 g de la ferrita de cobalto, como función del número de procesos de regenerado con NaCl a pH 10

El agua estándar no se puede preservar a dicho valor de pH por más de 2 días, ya que se forma un precipitado de CaCO_3 (conocido industrialmente como ‘caliche’). Es por ello que el agua estándar a este pH se preparó fresca al momento en el que se realizaban las pruebas.

Si bien se muestra una clara dependencia de la capacidad de intercambio de la ferrita a estos dos valores de pH (8.3 y 10), las resinas intercambiadoras no muestran tal dependencia, resultando una diferencia no mayor al 5% entre las dos condiciones (como se muestra en la figura 4.7). En el caso de las resinas, la ionización de sus sitios activos y la formación de pares iónicos con los grupos terminales $-\text{SO}_3^-$ o $-\text{COO}^-$ (comunes entre las resinas industriales) se produce a partir de pH aproximadamente 7.5, con lo cual se asegura que a valores de pH de 8.3, la resina esté cargada con el contraión Na^+ usado en ablandadores. Para el caso de la ferrita, la ionización de los grupos superficiales se produce cuando el pH del medio se aleja del PZC. Si se desea eliminar cationes del medio, un valor sustancialmente mayor de pH respecto al PZC, producirá un aumento de los grupos ionizados $-\text{O}^-$ (según indica la figura 4.6) y por consiguiente, un aumento sustancial de la capacidad de intercambio iónico.

Las resinas intercambiadoras iónicas pierden efectividad con los subsecuentes procesos de regeneración, básicamente por dos procesos críticos^[18]:

- Por adsorción irreversible de iones en los sitios activos para el intercambio
- Por destrucción de la estructura por estrés, generado por el continuo proceso de hinchamiento

A pesar de que estos procesos juegan un papel negativo en la capacidad de intercambio de la resina, éstos sólo empiezan a ponerse de manifiesto en los equipos industriales luego de al menos un par de años, que corresponden a al menos 20-30 regeneraciones (considerando un promedio aceptable de 1 regeneración al mes).

En el caso de la ferrita de cobalto, la formación de enlaces específicos entre los cationes y la superficie de la partícula cargada negativamente (a $\text{pH} > \text{PZC}$), puede reducir significativamente la capacidad de intercambio iónico. Si bien, los óxidos metálicos no se perjudicarán por procesos de hinchamiento, la coagulación por floculación disminuye significativamente la facilidad con la cual los iones pueden difundir a través de los huecos dejados en los flóculos^[38-39], disminuyendo el área efectiva que las partículas poseen para la adsorción (esto se debe a que la aglomeración hace que dichas partículas entren en contacto y en dichos sitios en los cuales se tocan, los iones no pueden adherirse, más aún, si se tratan de cavidades internas producidas por el contacto de varias partículas). Con los continuos procesos de regeneración, dicha coagulación se va volviendo dominante y la caída de la capacidad de intercambio es más pronunciada que en el caso de las resinas, debido a que la coagulación no es reversible al 100%, el área efectiva expuesta disminuye constantemente. Sin embargo, una cantidad 25 veces menor de ferrita es capaz de producir la misma capacidad de intercambio con solo la mitad de regeneraciones, haciendo que éstas sean alrededor de 10 veces más adsorptivas que las resinas comunes usadas en ablandadores industriales.

Podría pensarse en aumentar el valor del pH del medio para así aumentar aún más la capacidad de intercambio, sin embargo, se corre el riesgo de precipitar el Ca^{+2} como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaCO_3 (se usan bicarbonatos para regular el pH del medio del agua estándar). Esto haría que se calcule aumento sustancial de la capacidad de intercambio, debido al aumento del número de sitios superficiales ionizados y a la precipitación del Ca^{+2} . Un valor de pH de 10 es aceptable para producir el intercambio iónico, sobre todo en sistemas industriales que poseen un pH básico, como las soluciones Barren de las minas, en los cuales es importante mantener un nivel de calcio soluble controlado, ya que la cal

introducida al proceso suele saturar rápidamente los filtro de carbón utilizados para la adsorción de los metales preciosos en sus formas cianuradas.

El uso de resinas intercambiadoras iónicas en el proceso tiene la desventaja que su capacidad de intercambio es casi independiente del pH y no posee selectividad para eliminar los cationes del medio, comparado con la ferrita cuya capacidad de intercambio mejora con el aumento del pH y puede discriminar (por adsorción específica) diferentes cationes de acuerdo a la polarizabilidad que estos posean y a la carga superficial generada en el sólido.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron nanopartículas de ferrita de cobalto por el proceso sol gel. Se corroboró la presencia de ferrita de cobalto por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, se identificó su estructura cristalina como FCC y sus planos preferenciales utilizando la técnica de difracción de electrones, y su forma esférica y un tamaño medio (10.5 ± 2.2 nm) por microscopía electrónica de transmisión
- Se determinó la relación existente entre la densidad de carga de la ferrita de cobalto con valores diferentes de fuerza iónica de 0.1, 0.01 y 0.001 M de KNO_3 por el método de la titulación potenciométrica. Las curvas obtenidas reflejan el comportamiento de la superficie de las partículas con el valor del pH de la solución en contacto, indicando los valores de pH a los cuales las partículas poseen carga positiva, negativa o cero
- Se determinó el punto de carga cero (PZC) por el modelo de DJL en solución acuosa usando como electrolito al KNO_3 , obteniéndose un valor de 7.3. Este resultado está dentro del rango de los valores determinados del PZC en la literatura.
- Se determinó que el número de sitios superficiales de adsorción de la ferrita de cobalto por el método de la adición, usando una solución de KOH, era de 9.3 $\text{sitios}\cdot\text{nm}^{-2}$. Este resultado también concuerda con los valores referenciales para los óxidos publicados en otros trabajos.

- Se evaluó la capacidad de intercambio de la ferrita con el número de regeneraciones, determinándose que luego de 10 procesos de regenerado, la capacidad de intercambio cae drásticamente. Se mostró también una superioridad de este valor a pH 10 frente a pH 8.3, debido a la mayor ionización de los grupos superficiales de la ferrita de cobalto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Daliya S.; Ruey-Shin J. *Chemical Engineering Journal*, 129 (2007) 51–65
- 2) Lelis, M.; Porto, A.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 278 (2004) 263-269
- 3) Wang, Y.; Morin, G.; *Enviromental Science and Technology*. 45 (2011) 7258-7266
- 4) M. Atif.; Hasanain, S.; Nadeem, M. *Solid State Communications*, 138 (2006) 416-421
- 5) Sileo, E.; Jacobo, S. *Physica B*. 354 (2004) 241-245
- 6) Montes de Oca, J.; Chuquisengo, L.; Alarcón, H.; *Rev Soc Quim del Perú*. 76 (2010) 400-406
- 7) Montes de Oca, J.; Chuquisengo, L.; Alarcón, H.; Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas mediante el proceso sol gel. *XXV Congreso Peruano de Química*, 2010.
- 8) Montes de Oca, J.; Calagua, G.; Alarcón, H.; Estudio de las propiedades superficiales de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol gel. *XXVI Congreso Peruano de Química*, 2012.
- 9) Regazzoni, A., et al. *Journal of colloid and Interface Science* 91 (1983) 560-569
- 10) Joseph, M; Rudraswamy, B. *Bull Mater*. 26 (2003) 509-515
- 11) Sun, S.; Zeng, H. *J. Am. Chem. Soc*. 124 (2002) 8204-8215
- 12) Hu, L.; Montferrand, C.; *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 4349-4355
- 13) Cannas, C.; Musinu, A.; Peddis, D. *Chem. Mater*. 16 (2006) 3835-3842
- 14) Maaz, K.; Mumtaz, A.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 308 (2007) 289-295.

- 15) Regazzoni, A.; Matijevic, E.; *Colloids and Surfaces*, 6 (1983) 189-201
- 16) West, A. '*Basic Solid State Chemistry*'. Thomson Press, Great Britain, 1984
- 17) Jolivet, J.; Henry, M. '*Metal Oxide Chemistry and Synthesis*', John Wiley and Sons, Inglaterra, 2000.
- 18) http://www.lewatit.com/ion/en/applications/water/ind_water/
- 19) LANXESS products MSDS: resinas catiónicas C249, C267, CNP80 (Ver anexos)
- 20) Smart, L.; Moore, E. '*Química del Estado sólido*'. Addison-Wesley Iberoamericana, Estados Unidos, 1995.
- 21) Gubin, S.; '*Magnetic nanoparticles*'. Wiley-VCH, Alemania, 2009
- 22) Hankare, P.; et al; *Journal of Alloys and Compounds*, 553 (2013) 383–388
- 23) Hashim, M.; et al; *Materials Chemistry and Physics*, 139 (2013) 364-374
- 24) Sun, D.; et al; *Surface & Coatings Technology*, 228 (2013) S516–S519
- 25) Carlá, F.; et al; *J Nanopart Res* (2013) 15:1813
- 26) Zhang, C.; et al; *Advanced Materials Research*, 328 (2011) 1365-1368
- 27) Sugimoto, T.; Matijevic, E. *J. Colloid and Interf. Science*, 74 (1980).
- 28) Rondinone, A.; Samia, A.; Zhang, Z.; *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 7919 – 7922
- 29) Song, Q.; Zhang, Z. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11205-11209.
- 30) Shun Hua Xiao; et al. *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 82–87
- 31) Song, Q.; Zhang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 126, NO. 19, 2004
- 32) Gul, I.; Maqsood, A.; *Journal of Alloys and Compounds*, 465 (2008) 227–231
- 33) Pierre, C. '*Introduction to sol-gel processing*', Kluwer Academic Publisher, United States of America, 1998.
- 34) Livage, J.; Henry, M. *Prog. Solid St. Chem.* 18 (1988) 259-341

- 35) Brinker, C.; Scherer, G.; *'Sol-gel Science: The physical and chemistry of sol-gel processing'*. Academic Press Inc, Inllaterra, 1990.
- 36) Parr, R.; Donnelly, R.; Levy, M.; Palke, W. *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3801-3807
- 37) Regazzoni, A.; Aldabe, S.; Candal, R.; Marchi, C. *'Escuela de Síntesis de Materiales Avanzados: proceso sol-gel'*, Perú, 2007.
- 38) Hiemenz, P. *'Principles of Colloid and Surface Chemistry'*, Marcel Dekker Inc., USA, 1977
- 39) Hunter, Robert, *'Introduction to modern colloid science'*, Oxford Science Publications, Gran Bretaña, 1996
- 40) Adamson, A., *'Physical Chemistry of Surfaces'*, John Wiley & Sons, USA, 1982.
- 41) Guozhong Cao. *'Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and application'*. Imperial College Press, USA, 2004
- 42) Norma Goodrite, *'Evaluación de la capacidad de intercambio de resinas catiónicas'*, USA, 1994
- 43) Davis, J. et al, *Journal of colloid and Interface Science*, 66 (1978) 480-499
- 44) Davis, J. et al, *Journal of colloid and Interface Science*, 67 (1978) 90-107
- 45) Davis, J. et al, *Journal of colloid and Interface Science*, 74 (1980) 32-43
- 46) Levine, S.; Bell, G.; *Journal of Colloid Science*, 17, (1962) 838-856
- 47) Perram, J.; Hunter, R.; Wright, H.; *Chem. Phys. Letters*, 23 (1973) 265-269
- 48) Frens, G.; Overbeek, T.; *Journal of colloid and Interface Science*, 38 (1972) 376-387
- 49) Yates, D.; Levine, S.; Healy, T.; *Journal of colloid and Interface Science*, (1973) 1807-1818

- 50) Chan, D.; Perram, J.; White, L.; Healy, T.; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 71 (1975) 1046-1057
- 51) Blesa, M.; Weisz, A.; Regazzoni, A.; *Coordination Chemistry Reviews* 196 (2000) 31-63
- 52) Montes de Oca, Juan. Tesis de licenciatura en Química. UNI, Lima 2011.
- 53) www.matters.org.uk (fecha de actualización: 10/2010)
- 54) http://henke.lbl.gov/optical_constants (fecha actualización: 2010)
- 55) Calero, V. '*Synthesis and characterization of cobalt-substituted ferrite nanoparticles using reverse micelles*'. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad de Puerto Rico, 2005.
- 56) Nakamoto, K., '*Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*', Wiley-Interscience, USA, 1986
- 57) Kaxiras, E., '*Atomic and electronic structure of solids*'. Cambridge University Press, USA, 2003.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

CONDENSACIÓN^[33]: se produce cuando dos complejos mononucleares del metal M reaccionan para dar lugar a un complejo dinuclear que contenga 2 átomos metálicos en una misma estructura. Si este proceso se repite en una serie de etapas similares, se dice que se ha formado un complejo polinuclear del metal M, y a la reacción se le conoce como polimerización.

DOBLE CAPA ELÉCTRICA^[39]: distribución de carga no simétrica en las proximidades de la superficie de un sólido cuando se encuentra sumergido en un medio electrolítico

ENVEJECIMIENTO^[33]: proceso realizado a temperaturas menores a las de ebullición del agua en el cual se trata de hacer que las partículas adquieran un tamaño más homogéneo.

ESPESOR DE LA DOBLE CAPA^[39]: distancia medida desde la superficie de la partícula donde el potencial eléctrico (producido por dicha partícula) cae a un valor de $1/e$ veces su valor sobre la superficie. Al inverso de este valor se le denomina κ .

FERRITAS^[1]: familia de óxidos de la forma MFe_2O_4 , que se pueden considerar como derivados de la magnetita. El metal M típicamente es Co, Ni o Zn en estado de oxidación +2.

GEL^[33]: un gel es una red sólida tridimensional interconectada y porosa que se expande de una manera estable a través de un medio líquido y que solo está limitada por el tamaño del recipiente que la contiene. Si la red sólida está formada por las partículas coloidales de un

sol, se dice que el gel es particulado. Si la red sólida está formada por unidades químicas macromoleculares, se dice que el gel es polimérico.

GLOVEBOX^[52]: equipo consistente en una caja cerrada en la cual se puede trabajar en atmosfera anaerobia y donde la manipulación de las muestras se realiza a través de guantes especiales.

GREEN RUST^[21]: hidróxido doble laminar de Fe^{2+} contaminado con algo de Fe^{+3} (producto de la oxidación del ión ferroso), que es de color verde.

HIDRÓLISIS^[33]: pérdida un protón por una o más de las moléculas de agua que rodean al metal M en la primera esfera de coordinación. Como consecuencia, el ligando acuo que está enlazado al metal se transforma en un ligando hidroxilo, si se pierde 1 protón, o en un ligando oxo, si se pierden 2 protones.

MAGNETITA^[16]: óxido doble de Fe^{2+} y Fe^{3+} cuya fórmula global es Fe_3O_4 . Posee estructura de espinela inversa: una red FCC de iones O^{2-} donde los iones Fe^{+2} ocupan la mitad de los huecos octaédricos y los iones Fe^{+3} ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos y los huecos tetraédricos.

SOL^[33]: un sol es una suspensión estable de partículas coloidales sólidas dentro de un medio líquido. Para que un sol sea estable, las partículas sólidas deben ser lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas responsables de la dispersión sean mayores que las fuerzas debidas a la gravedad, que intentarían mandarlas al fondo del recipiente (si su densidad es mayor a la del líquido) o a la parte superior del recipiente (si su densidad es menor a la del líquido)

PARTÍCULAS MONODISPERSAS^[39]: conjunto de partículas que poseen aproximadamente el mismo tamaño y forma, es decir, poseen una distribución de tamaños con un coeficiente de variación (relación desviación estándar/valor medio) pequeño. Cuando esto no se cumple, se dice que las partículas son polidispersas.

PRECURSOR^[33]: resultado de las transformaciones de hidrólisis y condensación que sufren los reactivos de partida que contienen al metal M hasta llegar a una especie química que participará en posteriores reacciones de nucleación y crecimiento para formar la estructura del sólido.

PZC (PUNTO DE CARGA CERO)^[39]: es el pH del medio circundante al cual las partículas del material no poseen carga superficial neta. A $\text{pH} > \text{PZC}$, las partículas están cargadas negativamente y a $\text{pH} < \text{PZC}$, están cargadas positivamente

RESINAS INTERCAMBIADORAS IÓNICAS^[18]: son materiales capaces de capturar ciertos iones presentes en el agua y liberar en vez de ellos los iones que se encontraban unidos a su superficie. Pueden ser catiónicas si intercambian cationes o aniónicas si intercambian aniones.

SURFACTANTE^[34]: especie química (molecular o iónica) que posee en su estructura una cola hidrofóbica y una cabeza hidrofílica, cuya propiedad principal es disminuir la tensión superficial del medio en el que se encuentra disuelta. Para minimizar el área de contacto de la porción no afín por el solvente en el que se encuentra, se organizan formando micelas

ANEXOS

La **Lewatit® C 249** es una resina de intercambio catiónica, de alta calidad, fuertemente ácida, de reticulación estándar, geliforme, a base de un polímero de estireno/DVB. La **Lewatit® C 249** es especialmente indicada en la aplicación de tratamiento de agua industrial, como la desmineralización, servicio de cambio, y ablandamiento. La **Lewatit® C 249** puede ser utilizada en lechos unitarios y en lechos mixtos. La **Lewatit® C 249** presenta una alta capacidad de intercambio iónico, junto con una excelente resistencia mecánica y osmótica, siendo pues de una larga vida útil. La **Lewatit® C 249** es suministrada como partículas esféricas de distribución heterodispersa, en estado húmedo y en forma sódica. La **Lewatit® C 249** se presenta con un contenido mínimo de finos (partículas $-50\ \mu\text{m}$) dando una baja pérdida de presión en servicio.

La **Lewatit® C 249** se suministra en forma sódica. La **Lewatit® C 249** también se puede suministrar en forma hidrógeno con el nombre de **Lewatit® C 267**.

Las propiedades especiales de este producto solo podrán aprovecharse de manera óptima, si la tecnología y el proceso utilizado están en consonancia con la técnica actual y las condiciones de operación son adaptadas a los requerimientos individuales. Para cualquier asesoramiento ulterior consultar con LANXESS, unidad de negocio Luquid Purification Technologies (LPT).

Descripción general

Forma de suministro	Na ⁺
Grupo funcional	ácido sulfónico
Matriz	DVB / estireno
Estructura	gel
Aspecto	pardo, translúcido

Propiedades especificadas

	Unidades métricas	
Coefficiente de uniformidad	máx.	1,6
Distribución granulométrica > 90 %	mm	0,4 - 1,25
Capacidad total	min. eq/l	2,0

Propiedades físico-químicas

	Unidades métricas	
Densidad aparente (+/- 5 %)	g/l	832
Densidad	aprox. g/ml	1,26
Contenido en agua	% en peso	45 - 48
Variación de volumen Na ⁺ --> H ⁺	máx. % vol.	7
Estabilidad rango de pH		0 - 14
Estabilidad rango de temperatura	°C	1 - 140
Almacenaje del producto	máx. años	2
Almacenaje rango de temperatura	°C	-20 - +40

Condiciones de funcionamiento recomendadas*

		Unidades métricas	
A 1. FUNCIONAMIENTO			
Temperatura de trabajo		máx. °C	140
Rango de pH de trabajo			0 - 14
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión		máx. kPa	280
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	5 - 50
Caudal	carga	BV/h	8 - 48
A 2. REGENERACIÓN, CONTRA-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		NaCl / KCl HCl / H ₂ SO ₄
Regenerante	concentración	aprox. g/l	NaCl / KCl 64 - 320 HCl / H ₂ SO ₄ 48 - 320
Regenerante	concentración	% en peso	8 - 13
Velocidad lineal	regeneración	aprox. m/h	1 - 10
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	1 - 10 / 5 - 50
Caudal	regeneración	BV/h	4 - 12
Caudal	lavado, lento / rápido	BV/h	2,5 - 8 / 8 - 48
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	1 - 2 / 2 - 5
A 3. REGENERACIÓN, CO-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		NaCl / KCl HCl / H ₂ SO ₄
Regenerante	concentración	aprox. g/l	NaCl / KCl 120 - 400 HCl / H ₂ SO ₄ 80 - 400
Regenerante	concentración	aprox. % en peso	8 - 13
Velocidad lineal		aprox. m/h	1 - 10
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	1 - 10 / 5 - 50
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	1 - 2 / 2 - 5
Expansión del lecho	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	4
Zona libre	contra lavado	% vol.	65 - 75

* Las condiciones de operación recomendadas hacen referencia a la utilización del producto bajo condiciones de trabajo normales. Están basadas en ensayos en plantas piloto y datos obtenidos de aplicaciones industriales. No obstante, para calcular los volúmenes de resina necesarios para una instalación de intercambio iónico son precisos datos adicionales.

Información adicional y regulaciones

Medidas de precaución

Los oxidantes fuertes, p. Ej. el ácido nítrico, en contacto con las resinas de intercambio iónico pueden provocar reacciones violentas.

Toxicidad

Ver la hoja de seguridad antes de utilizar el producto. Contiene datos adicionales sobre la descripción del producto, transporte, almacenamiento, manipulación, seguridad y ecología.

Eliminación

En la Comunidad Europea los intercambiadores iónicos se tienen que eliminar según el correspondiente decreto de residuos, que puede ser consultado en la página de Internet de la Unión Europea.

Almacenaje

Se recomienda almacenar las resinas de intercambio iónico a temperaturas superiores al punto de congelación del agua, bajo techo, en lugar seco y sin exposición directa al sol. Si la resina se ha congelado, debe descongelarse lentamente a temperatura ambiente antes de su uso o manipulación. No debe provocarse el proceso de descongelación de forma acelerada.

La información precedente, así como nuestro asesoramiento técnico –ya sea de palabra, por escrito o mediante ensayos se proporcionan según nuestro leal saber y entender, pero a pesar de ello se consideran como meras advertencias e indicaciones no vinculantes, también por lo que respecta a los posibles derechos de propiedad industrial de terceros. El asesoramiento no les exime a ustedes de verificar los datos suministrados –especialmente los contenidos en nuestras fichas de seguridad y en las fichas técnicas de nuestros productos – ni de comprobar si los productos son adecuados para los procedimientos o los fines previstos. La aplicación, el empleo y la transformación de nuestros productos y de los productos fabricados por ustedes sobre la base de nuestro asesoramiento técnico se efectúan fuera de nuestras posibilidades de control y radican exclusivamente en la esfera de responsabilidad de ustedes. La venta de nuestros productos se realiza según nuestras Condiciones Generales de Venta y Suministro en su versión actual.

Lanxess Deutschland GmbH
BU LPT
D-51369 Leverkusen

lewatit@lanxess.com

www.lewatit.com
www.lanxess.com

Este documento contiene información importante
y debe ser leído por completo.

La **Lewatit® C 267** es una resina intercambiadora de cationes, fuertemente ácida, de alta calidad, geliforme, de reticulación estándar, a base de un copolímero de estireno / DVB. La **Lewatit® C 267** es especialmente indicada en la aplicación de tratamiento de agua industrial como la desmineralización y ablandamiento.

La **Lewatit® C 267** puede ser utilizada en filtros de lechos unitarios, así como componente intercambiador de cationes en lechos mixtos.

La **Lewatit® C 267** presenta una alta capacidad de intercambio iónico, junto con una excelente resistencia mecánica y osmótica.

La **Lewatit® C 267** es suministrada como partículas esféricas de distribución heterodispersa y tiene un contenido mínimo de finos, dando una baja pérdida de presión en servicio.

La **Lewatit® C 267** se suministra en forma protonizada, pero se puede suministrar también en forma Na con el nombre de **Lewatit® C 249**.

La Lewatit® C 267 cumple con la norma 21 CFR 173.25 de la FDA relativa a la aplicación de resinas de intercambio iónico como "aditivo alimentario directo secundario". Detalles sobre la correcta utilización del Lewatit® C 267 en aplicaciones alimentarias (21 CFB 173.25) debe de obtenerse de LANXESS, Unidad de Negocios Resinas de Intercambio Iónico.

Las propiedades especiales de este producto solo podrán aprovecharse de manera óptima, si el proceso y el diseño del filtro están en consonancia con la técnica actual. Para cualquier asesoramiento ulterior no dude en consultar a LANXESS, BU Liquid Purification Technologies (LPT), un equipo a su disposición.

Descripción general

Forma de suministro	H ⁺
Grupo funcional	Ácido sulfónico
Matriz	Estireno / DVB
Estructura	Gel
Aspecto	Pardo a negro, translúcido

Propiedades especificadas

		Unidades métricas	
Capacidad total	En forma H	min. eq/l	1,9
Coefficiente de uniformidad		máx.	1,6
Distribución granulométrica	> 90 %	mm	0,3 - 1,25
Contenido en agua		% en peso	49 - 54

Propiedades físico-químicas

		Unidades métricas	
Densidad aparente	(+/- 5 %)	g/l	800
Densidad		aprox. g/ml	1,25
Variación de volumen	H ⁺ --> Na ⁺	máx. % vol.	- 7
Estabilidad	rango de pH		0 - 14
Estabilidad	rango de temperatura	°C	1 - 140
Almacenaje	del producto	máx. años	2
Almacenaje	rango de temperatura	°C	-20 - +40

Condiciones de funcionamiento recomendadas*

			Unidades métricas
A 1. FUNCIONAMIENTO			
Temperatura de trabajo		máx. °C	70
Rango de pH de trabajo			0 - 14
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión		máx. kPa	
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	5 - 50
Caudal	carga	BV/h	8 - 48
A 2. REGENERACIÓN, CONTRA-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		HCl / H ₂ SO ₄
Regenerante	concentración	aprox. g/l	48 - 320
Regenerante	concentración	% en peso	0,5 - 6
Velocidad lineal	regeneración	aprox. m/h	1 - 10
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	1 - 10 / 5 - 50
Caudal	regeneración	BV/h	4 - 12
Caudal	lavado, lento / rápido	BV/h	2,5 - 8 / 8 - 48
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	1 - 2 / 2 - 5
A 3. OTROS PARÁMETROS			
Expansión del lecho	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	4
Zona libre	contra lavado (externo / interno)	% vol.	65 - 75

* Las condiciones de operación recomendadas hacen referencia a la utilización del producto bajo condiciones de trabajo normales. Están basadas en ensayos en plantas piloto y datos obtenidos de aplicaciones industriales. No obstante, para calcular los volúmenes de resina necesarios para una instalación de intercambio iónico son precisos datos adicionales.

** Regeneración progresiva.

** Tras la regeneración los valores de COT y resistividad indicados puede que no se vuelvan a conseguir.

*** 100m/h para afino

Información adicional y regulaciones

Medidas de precaución

Los oxidantes fuertes, p. Ej. el ácido nítrico, en contacto con las resinas de intercambio iónico pueden provocar reacciones violentas.

Toxicidad

Ver la hoja de seguridad antes de utilizar el producto. Contiene datos adicionales sobre la descripción del producto, transporte, almacenamiento, manipulación, seguridad y ecología.

Eliminación

En la Comunidad Europea los intercambiadores iónicos se tienen que eliminar según el correspondiente decreto de residuos, que puede ser consultado en la página de Internet de la Unión Europea.

Almacenaje

Se recomienda almacenar las resinas de intercambio iónico a temperaturas superiores al punto de congelación del agua, bajo techo, en lugar seco y sin exposición directa al sol. Si la resina se ha congelado, debe descongelarse lentamente a temperatura ambiente antes de su uso o manipulación. No debe provocarse el proceso de descongelación de forma acelerada.

La información precedente, así como nuestro asesoramiento técnico –ya sea de palabra, por escrito o mediante ensayos se proporcionan según nuestro leal saber y entender, pero a pesar de ello se consideran como meras advertencias e indicaciones no vinculantes, también por lo que respecta a los posibles derechos de propiedad industrial de terceros. El asesoramiento no les exime a ustedes de verificar los datos suministrados –especialmente los contenidos en nuestras fichas de seguridad y en las fichas técnicas de nuestros productos – ni de comprobar si los productos son adecuados para los procedimientos o los fines previstos. La aplicación, el empleo y la transformación de nuestros productos y de los productos fabricados por ustedes sobre la base de nuestro asesoramiento técnico se efectúan fuera de nuestras posibilidades de control y radican exclusivamente en la esfera de responsabilidad de ustedes. La venta de nuestros productos se realiza según nuestras Condiciones Generales de Venta y Suministro en su versión actual.

Lanxess Deutschland GmbH
BU LPT
D-51369 Leverkusen

lewatit@lanxess.com

www.lewatit.com
www.lanxess.com

Este documento contiene información importante
y debe ser leído por completo.

La **Lewatit® CNP 80** es una resina intercambiadora de cationes débilmente ácida, con una distribución granulométrica estándar. Debido a su muy alta capacidad total, así como operativa, su excelente estabilidad química y mecánica, junto con una alta resistencia a los esfuerzos osmóticos, se utiliza especialmente en la descarbonatación. Su utilización en combinación con un intercambiador de cationes fuertemente disociado, como por ejemplo **Lewatit® MonoPlus S 108**, en las instalaciones de desmineralización, conduce a una mayor eficiencia en la regeneración.

Como la **Lewatit® CNP 80** sólo requiere un pequeño exceso de ácido regenerante, puede ser utilizada de forma económica en las siguientes aplicaciones:

- » descarbonatación de agua industrial en sistemas co-corriente
- » en combinación con una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida, como por ejemplo **Lewatit® MonoPlus S 108**, en las instalaciones de desmineralización
- » eliminación de la dureza temporal
- » como filtro tampón, tras la línea de desmineralización, de los cationes presentes como hidróxidos, a velocidades de hasta 50 m/h
- » como filtro unitario, o en combinación con **Lewatit® S 1467**, en el desendurecimiento del agua.
- » en su forma sódica, para la retención de metales pesados, como Cobre, Níquel y Cinc en el tratamiento de aguas de lavado, en la industria galvánica, en valores de pH < 5 en ausencia de calcio y agentes acomplejantes.

Las propiedades especiales de este producto solo podrán aprovecharse de manera óptima, si el proceso y el diseño del filtro están en consonancia con la técnica actual. Para cualquier asesoramiento ulterior no dude en consultar a LANXESS, BU Liquid Purification Technologies (LPT), un equipo a su disposición.

Descripción general

Forma de suministro	H ⁺
Grupo funcional	ácido carboxílico
Matriz	poliacrilato reticulado
Estructura	macroporosa
Aspecto	amarillo blanco, opaco

Propiedades especificadas

	Unidades métricas	
Coefficiente de uniformidad	máx.	1,8
Distribución granulométrica > 90 %	mm	0,315 - 1,6
Tamaño efectivo del grano	mm	0,48 (+/- 0,05)
Capacidad total	min. eq/l	4,3

Propiedades físico-químicas

	Unidades métricas	
Densidad aparente (+/- 5 %)	g/l	750
Densidad	aprox. g/ml	1,19
Contenido en agua	% en peso	45 - 50
Variación de volumen H ⁺ --> Ca ²⁺	máx. % vol.	7
Variación de volumen H ⁺ --> Na ⁺	máx. % vol.	64
Estabilidad rango de pH		0 - 14
Almacenaje del producto	máx. años	2
Almacenaje rango de temperatura	°C	-20 - +40

Condiciones de funcionamiento recomendadas*

		Unidades métricas	
A 1. FUNCIONAMIENTO			
Temperatura de trabajo		máx. °C	75
Rango de pH de trabajo			5 - 14
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión específica	(15 °C)	aprox. kPa*h/m ²	1,3
Pérdida de presión		máx. kPa	250
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	50
A 2. REGENERACIÓN, CONTRA-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		HCl H ₂ SO ₄
Regenerante	concentración	aprox. g/l	HCl 70 H ₂ SO ₄ 90
Regenerante	concentración	% en peso	HCl 3 - 6 H ₂ SO ₄ 0,5 - 0,8
Velocidad lineal	regeneración	aprox. m/h	5 - 20
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	5 - 20
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	5
A 3. REGENERACIÓN, CO-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		HCl H ₂ SO ₄
Regenerante	concentración	aprox. g/l	HCl 120 H ₂ SO ₄ 150
Regenerante	concentración	aprox. % en peso	HCl 3 - 6 H ₂ SO ₄ 0,5 - 0,8
Velocidad lineal		aprox. m/h	5 - 20
Velocidad lineal	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	12 - 14
Expansión del lecho	(20 °C, por m/h)	aprox. % vol.	4,5
Zona libre	contra lavado (externo / interno)	% vol.	60 - 80

* Las condiciones de operación recomendadas hacen referencia a la utilización del producto bajo condiciones de trabajo normales. Están basadas en ensayos en plantas piloto y datos obtenidos de aplicaciones industriales. No obstante, para calcular los volúmenes de resina necesarios para una instalación de intercambio iónico son precisos datos adicionales.

Información adicional y regulaciones

Medidas de precaución

Los oxidantes fuertes, p. Ej. el ácido nítrico, en contacto con las resinas de intercambio iónico pueden provocar reacciones violentas.

Toxicidad

Ver la hoja de seguridad antes de utilizar el producto. Contiene datos adicionales sobre la descripción del producto, transporte, almacenamiento, manipulación, seguridad y ecología.

Eliminación

En la Comunidad Europea los intercambiadores iónicos se tienen que eliminar según el correspondiente decreto de residuos, que puede ser consultado en la página de Internet de la Unión Europea.

Almacenaje

Se recomienda almacenar las resinas de intercambio iónico a temperaturas superiores al punto de congelación del agua, bajo techo, en lugar seco y sin exposición directa al sol. Si la resina se ha congelado, debe descongelarse lentamente a temperatura ambiente antes de su uso o manipulación. No debe provocarse el proceso de descongelación de forma acelerada.

La información precedente, así como nuestro asesoramiento técnico –ya sea de palabra, por escrito o mediante ensayos se proporcionan según nuestro leal saber y entender, pero a pesar de ello se consideran como meras advertencias e indicaciones no vinculantes, también por lo que respecta a los posibles derechos de propiedad industrial de terceros. El asesoramiento no les exime a ustedes de verificar los datos suministrados –especialmente los contenidos en nuestras fichas de seguridad y en las fichas técnicas de nuestros productos – ni de comprobar si los productos son adecuados para los procedimientos o los fines previstos. La aplicación, el empleo y la transformación de nuestros productos y de los productos fabricados por ustedes sobre la base de nuestro asesoramiento técnico se efectúan fuera de nuestras posibilidades de control y radican exclusivamente en la esfera de responsabilidad de ustedes. La venta de nuestros productos se realiza según nuestras Condiciones Generales de Venta y Suministro en su versión actual.

Lanxess Deutschland GmbH
BU LPT
D-51369 Leverkusen

lewatit@lanxess.com

www.lewatit.com
www.lanxess.com